UNTERSUCHUNGEN ÜBER ZINKCHLORID-KATALYSIERTE ELEKTROPHILE ADDITIONEN AN CYCLOPROPYLALKINE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erhard Weber
aus Merzig

1979

UNTERSUCHUNGEN ÜBER ZINKCHLORID-KATALYSIERTE ELEKTROPHILE ADDITIONEN AN CYCLOPROPYLALKINE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erhard Weber
aus Merzig

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	26. November 1979
Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

Diese Dissertation wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Hanack angefertigt

Für Anne und Holger

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.1.1.	Die Ad_E2 und $A\text{-}S_E2$ Addition an Acetylene	1
1.1.2.	Der Ad3 Mechanismus	10
1.1.3.	Synchrone $2\pi + 2\sigma$ Cycloaddition	11
1.1.4.	Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen	13
1.1.5.	Spektroskopischer Nachweis von Vinylkationen	17
1.2.	Aufgabenstellung	20
1.3.	Synthesen	21
1.3.1.	Cyclopropylalkine	21
1.3.2.	Arylalkine	24
1.4.	$HCl/ZnCl_2$ Additionsreaktionen an Alkine	27
1.4.1.	Durchführung der Reaktion	27
1.4.2.	Identifizierung der Reaktionsprodukte	28
1.4.2.1.	Additionsprodukte der Cyclopropylalkine	28
1.4.2.2.	Additionsprodukte der Arylalkine	34
1.4.3.	Kontrollversuche	37
1.4.4.	Konkurrenzexperimente	39
1.5.	Diskussion der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Alkine	42
1.5.1.	Der Mechanismus der Reaktion	42
1.5.2.	Die Stabilisierung der Vinylkationzwischenstufe durch den Cyclopropylrest	52
1.5.3.	Die Stereochemie der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Alkine	56
1.6.	t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ Additionen an Cyclopropylalkine	61

1.6.1.	Addition an Dicyclopropylacetylen (61b)	61
1.6.2.	Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a)	66
1.6.3.	Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d)	68
1.7.	Zusammenfassung	72
2.	Experimenteller Teil	74
2.1.	Vorbemerkungen	74
2.2.	Synthesen	75
2.2.1.	Einfache Ausgangsverbindungen und Vergleichsproben	75
2.2.2.	Cyclopropylalkine durch FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL Umlagerung	76
2.2.2.1.	Cyclopropylketone	76
2.2.2.2.	Cyclopropylalkine	80
2.2.3.	Syntheseversuche für 1-Cyclopropyl-3,3-dimethylbutin (61c)	85
2.2.4.	1-Substituierte Propine durch Methylierung von 1-Alkinen	88
2.2.5.	Tolane durch CASTRO-STEPHENS Reaktion	90
2.2.6.	Darstellung von 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (73)	91
2.2.6.1.	Synthese aus 1-Anisyl-3,3-dimethylbutanon (76)	91
2.2.6.2.	Synthese durch Kupplung von 4-Jodanisol mit 3,3-Dimethylbutin (59c)	93
2.3.	$HCl/ZnCl_2$ Additionsreaktionen	94
2.3.1.	Durchführung der Reaktionen	94
2.3.2.	Produkte der Additionsreaktionen	96
2.3.2.1.	Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a)	96
2.3.2.2.	Addition an Dicyclopropylacetylen (61b)	98

2.3.2.3. Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d) 99
2.3.2.4. Addition an Cyclopropyltolylacetylen (61e) 101
2.3.2.5. Addition an Anisylcyclopropylacetylen (61f) 103
2.3.2.6. Addition an 1-Phenylpropin (86a) 104
2.3.2.7. Addition an 1-Tolylpropin (86b) 105
2.3.2.8. Addition an 1-Anisylpropin (86c) 106
2.3.2.9. Addition an 4-Methoxytolan (86d) 106
2.3.2.10. Addition an 4,4'-Dimethyltolan (86e) 108
2.3.2.11. Addition an 4,4'-Dimethoxytolan (86f) 108
2.3.2.12. Addition an 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (86g) 110
2.3.2.13. Addition an 1-Deuteroanisacetylen (86h) 110
2.4. HCl Additionen ohne Katalysator 111
2.5. Kontrollversuche 113
2.6. Konkurrenzreaktionen 114
2.7. Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine 115
2.7.1. Addition an Dicyclopropylacetylen (61b) 115
2.7.2. Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a) 118
2.7.3. Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d) 120
3. Literaturverzeichnis 123

Abkürzungen:

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
An	p-Anisyl, p-Methoxyphenyl
4-Cl-Ph	4-Chlor-phenyl
Cp	Cyclopropyl, c-C_3H_5
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxyd
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
h	Stunde
HMPT	Phosphorsäure-tris-(dimethylamid)
IR	Infrarotspektroskopie
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
PGC	präparative Gaschromatografie
Ph	Phenyl
SC	Säulenchromatografie
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
Tol	p-Tolyl, p-Methylphenyl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1. Theoretischer Teil

1.1. Einleitung

Seit etwa hundert Jahren ist bekannt, daß Acetylene mit starken Säuren oder mit Wasser unter Katalyse von Quecksilbersalzen zu Carbonylverbindungen reagieren[1]. Obwohl von diesen Reaktionen oft präparativer Gebrauch gemacht wurde, begannen eingehende mechanistische Untersuchungen erst in den letzten fünfzehn Jahren.

Inzwischen ist klar, daß sich elektrophile Additionen an C - C - Dreifachbindungen[2] im wesentlichen nicht von den entsprechenden Reaktionen an C - C - Doppelbindungen unterscheiden.

Diese Reaktionen können nach drei begrenzenden Mechanismen verlaufen und zwar als:

- Ad_E2 oder $A\text{-}S_E2$ Reaktion
- Ad3 Reaktion
- synchrone $2\pi + 2\sigma$ Cycloaddition

Im folgenden sollen diese Mechanismen für die Addition von Brönstedt Säuren und Carbeniumionen an Alkyl- und Arylalkine diskutiert werden.

1.1.1. Die Ad_E2 und $A\text{-}S_E2$ Addition an Acetylene

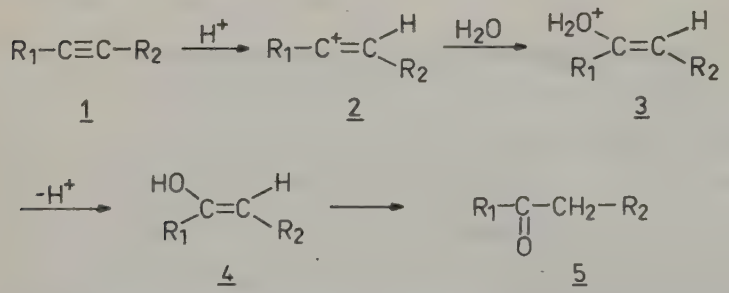
Diese beiden Mechanismen sind nahe verwandt und werden mehr aus historischen Gründen unterschieden. Ihr gemeinsames Kennzeichen ist, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die

Addition des Elektrophils an die Dreifachbindung unter Bildung eines Vinylkations erfolgt.

Die Additionen erfolgen im allgemeinen leicht, und die Reaktivität der Alkine entspricht dabei bei vielen Reaktionen in etwa derjenigen der entsprechenden Alkene[3)], obwohl mit der Bildung des Vinylkations ein energetisch ungünstigerer Übergangszustand durchlaufen wird. Die Ursache hierfür liegt in der verglichen mit Olefinen höheren Grundzustandsenergie der Acetylene.

Als A-S_E2 Reaktion wird die säurekatalysierte Wasseraddition an Acetylene formuliert (Schema 1).

SCHEMA 1

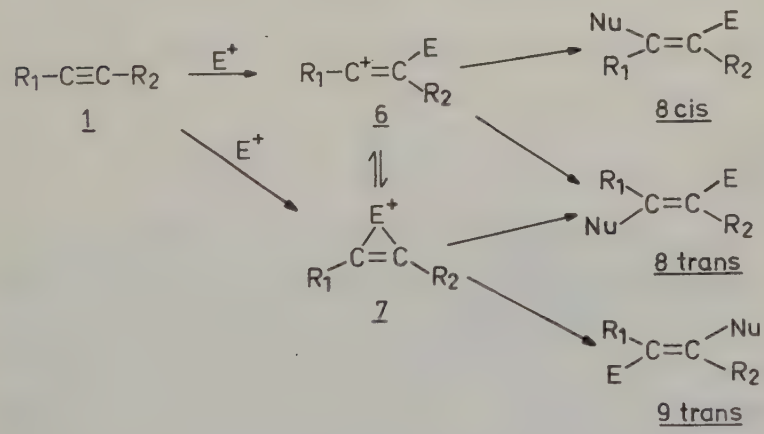


Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Protonierung der Dreifachbindung, wobei das nach Markovnikov stabilere Vinylkation gebildet wird. Dieses wird durch Wasser nucleophil angegriffen, und über das Enol 4 entsteht das Keton 5.

Der A-S_E2 Mechanismus wurde für die Umsetzung von Arylalkinen durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Acidität der Lösung[4], den hohen ρ-Wert in der Brown $\rho\sigma^+$ Gleichung[5], sowie durch die hohen H^+/D^+ Isotopeneffekte[6] bewiesen. Ein Vorgleichgewicht und die Bildung von π Komplexen konnten ausgeschlossen werden[7]. Damit erfolgt diese Reaktion in vollständiger Analogie zur gleichen Umsetzung der Styrole[8]. Beim Ad_E2 Mechanismus (Schema 2) wird das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Vinylkation direkt durch das Nucleophil substituiert.

SCHEMA 2

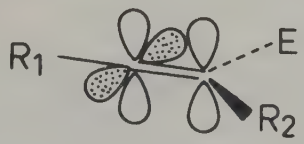


Dabei kann je nach Natur des angreifenden Elektrophils ein offenes 6 oder ein verbrücktes Vinylkation 7 auftreten. Verbrückte Vinylkationen wurden bei der Bromierung von Alkylalkinen unter bestimmten Bedingungen postuliert[9] und bei der Addition von Sulfenylhalogeniden an Butin-2 spektroskopisch nachgewiesen[10] und als Salz isoliert[11].

Das Hauptindiz für die Struktur des intermediären Vinylkations

stellt die Zusammensetzung und Stereochemie der Produkte dar. Während aus einem verbrückten Vinylkation zwei regioisomere trans Produkte entstehen können, sollte ein offenes lineares Kation durch ein Nucleophil von beiden Seiten unter Bildung von cis und trans Produkten angegriffen werden.
Da das Vinylkation 6 jedoch nicht symmetrisch ist, sondern zwei diastereotope Seiten besitzt (Bild 1), erfolgt der Angriff des Nucleophils von beiden Seiten aus nicht gleich; vielmehr bestimmt die Größe der β-Substituenten die Kinetik der Bildung der Produkte und damit die Isomerenverteilung. Dabei sollte das Nucleophil bevorzugt von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite des Vinylkations angreifen.

BILD 1



6

Streng gültig ist diese Betrachtungsweise jedoch nur für ein freies Vinylkation als Zwischenstufe; häufig treten durch Ionenpaarbildung kompliziertere Verhältnisse auf.
Ein Ad_E2 Mechanismus wurde für die Addition von Trifluoressigsäure an Hexin-3[12] und an symmetrische Dialkylalkine postuliert; zur Erklärung der bevorzugten Z Stereochemie der

Additionsprodukte wurde ein Hyperkonjugationseffekt herangezogen[13]. Die vorliegenden Daten könnten jedoch auch mit einer Konkurrenz zwischen einem Ad_E2 und einem trans Ad3 Mechanismus (vgl. 1.1.2.) erklärt werden.

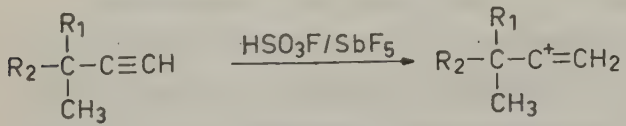
Ebenfalls nach einem Ad_E2 Mechanismus verläuft die Addition von HCl in Essigsäure an Phenylacetylen[14] und 1-Phenylpropin[15]. Die vorwiegende Bildung von cis Additionsprodukten wurde auf ein enges Ionenpaar zurückgeführt. Eine ähnliche Erklärung wurde vom selben Autor bereits bei der Deutung der bevorzugten cis Addition von DBr in Essigsäure an E und Z-1-Phenylpropen gegeben[16].

Bei der Addition von HBr an 1-Anisyl-deuteroacetylen entstehen jedoch unter gleichen Bedingungen beide stereoisomeren Produkte zu gleichen Teilen[17]; dies zeigt, daß das besser stabilisierte 1-Anisylvinylkation unter diesen Reaktionsbedingungen als frei betrachtet werden kann.

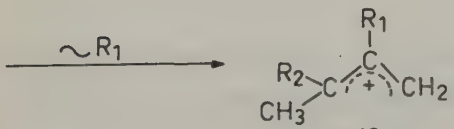
Die Addition von HBr in Essigsäure an 4,4'-Dimethoxytolan[18] und 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin[19] ergibt überwiegend die thermodynamisch weniger stabilen cis Additionsprodukte, in Übereinstimmung mit der Auffassung vom Angriff des Nucleophils an der sterisch weniger gehinderten Seite des intermediären Vinylkations.

Über ein Vinylkation verläuft ebenfalls die Addition von Deutero-fluorsulfonsäure an terminale Alkylalkine, wobei über ein enges Ionenpaar vorwiegend die cis Additionsprodukte entstehen. Zur Erklärung der trans Addition an Butin-2 und Hexin-3 wurde ein wasserstoffüberbrücktes Vinylkation vorgeschlagen[20].

Die Addition von Fluorsulfonsäure /Antimonpentafluorid an Alkylalkine führte nicht zu den erwarteten stabilen Lösungen freier Vinylkationen 11, sondern durch Umlagerung derselben zu Allylkationen 12, die NMR spektroskopisch nachgewiesen werden konnten[21].



10 11

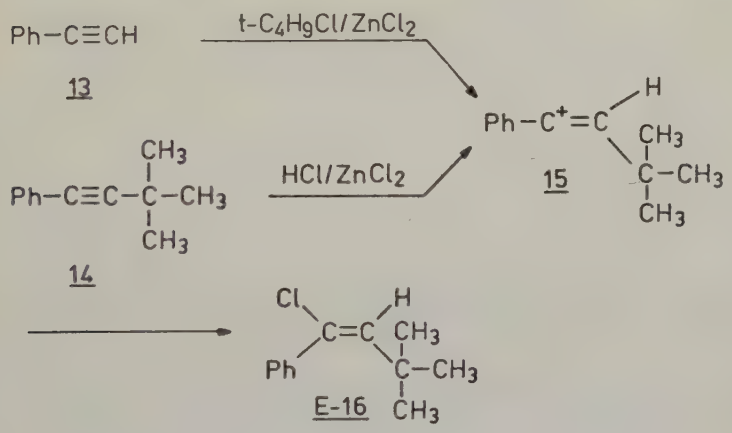


12

Eine Reihe von Arbeiten über die Addition von Halogenwasserstoffen und Alkylhalogeniden an Acetylene in Dichlormethan unter der Katalyse von Lewissäuren wurde von MELLONI und Mitarbeitern durchgeführt[3), 22)-30)].

Das Auftreten einer ausschließlich nach Markovnikov orientierten Addition an Phenylalkine wurde als Beweis für eine Vinylkationzwischenstufe angesehen. Die Stereochemie der Produkte zeigt den bevorzugten Angriff des Nucleophils auf der Seite des kleineren β-Substituenten im linearen Vinylkation. Deutlich wird dies bei der Addition von t-Butylchlorid an Phenylacetylen (13) und der Addition von HCl an 3,3-Dimethyl-1-phenylbutin (14), wobei über die gleiche Zwischenstufe 15

ausschließlich das sterisch mehr gehinderte E-1-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenylbuten (E-16) gebildet wird[22]. Dies beweist die kinetische Kontrolle des nucleophilen Angriffs an der Vinylkationzwischenstufe.

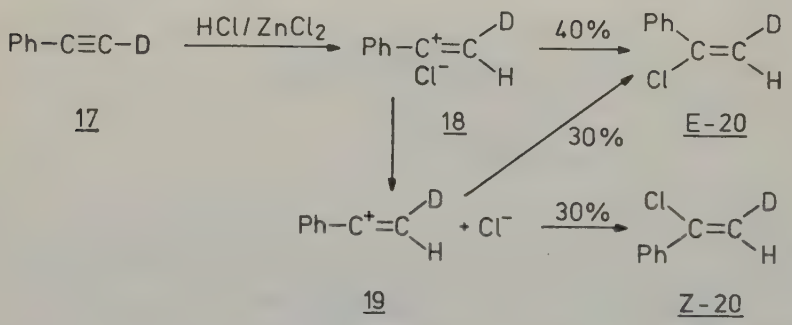


Die Addition von t-Butylchlorid an Alkylalkine scheint ebenfalls weitgehend nach einem Ad_E2 Mechanismus zu verlaufen, jedoch müssen hier auch andere Mechanismen diskutiert werden[29].

Daß jedoch bei solchen Additionen unter Friedel-Crafts Bedingungen nicht vollständig freie Vinylkationen entstehen, zeigt die Umsetzung von 1-Deuterophenylacetylen (17) mit $HCl/ZnCl_2$ (Schema 3). Hier wird zu 70% das cis Additionsprodukt E-1-Chlor-2-deutero-1-phenylethen (E-20) erhalten, während bei der Addition von DCl an Phenylacetylen sich das exakt umgekehrte Verhältnis der beiden Stereoisomeren ergibt[28), 30].

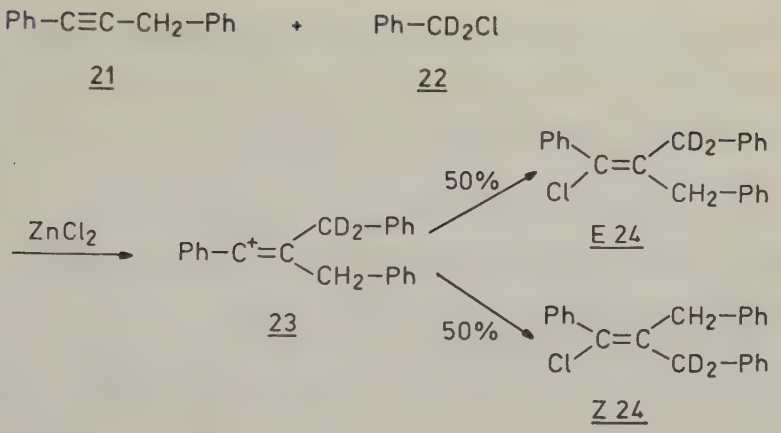
Die Autoren erklären dies durch die Bildung eines engen syn-orientierten Ionenpaares 18, das teilweise direkt zum cis Additionsprodukt E-20 zusammenbricht und zum anderen Teil das freie Vinylkation 19 ergibt, aus dem sich E und Z Produkt im gleichen Verhältnis bilden. Die Ursache hierfür sehen sie in der geringen Dissoziation von HCl in Dichlormethan selbst in Gegenwart einer Lewissäure, infolge der schlechten Solvatation des Protons.

SCHEMA 3

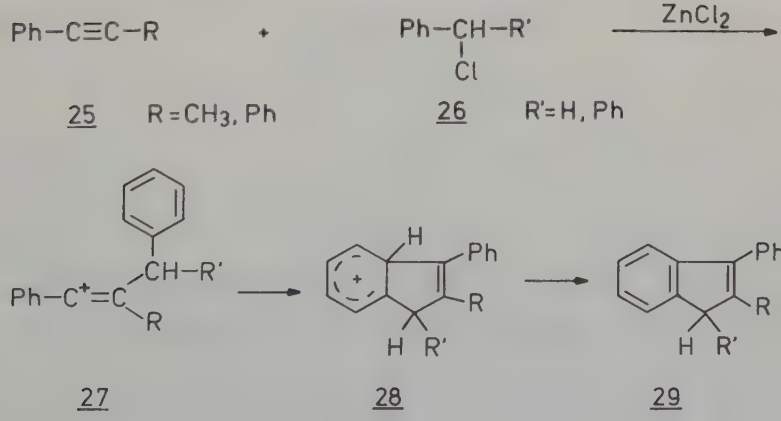


Ist das angreifende Elektrophil ein stabiles Carbeniumion, das weniger empfindlich gegenüber schlechter Solvatation ist, so erfolgt die Reaktion über ein freies Vinylkation.

So werden bei der Reaktion von Chlordideuterophenylmethan (22) mit 1,3-Diphenylpropin (21) die beiden stereoisomeren Produkte E-24 und Z-24 im Verhältnis 50 : 50 erhalten[28].



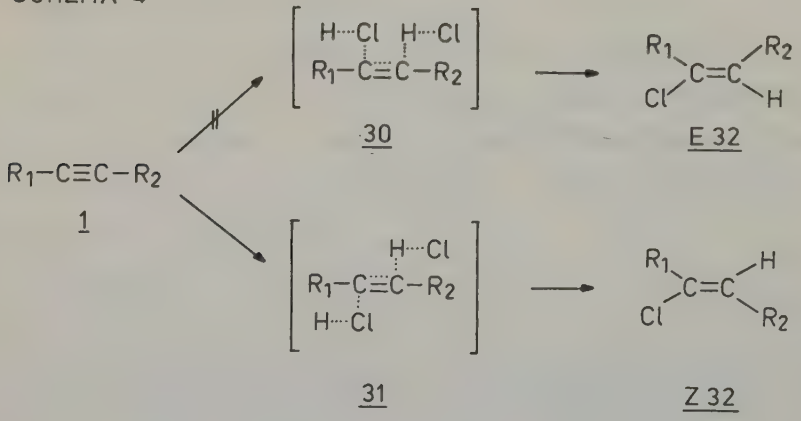
Bei der Umsetzung von Chlorphenylmethan und Chlordiphenylmethan mit Phenylalkinen entstanden neben den 1:1 Additionsprodukten substituierte Indene 29 durch elektrophilen Angriff des intermediären Vinylkations 27 am γ-ständigen Phenylring[23), 25)].



1.1.2. Der Ad3 Mechanismus*

Ein Mechanismus dieser Art wurde erstmals von HAMMOND vorgeschlagen, um die trans Addition von HBr in Essigsäure an cyclische Olefine zu erklären[31]. Später wurde er von FAHEY als Ad3 benannt[32] und bei der Addition von HCl in Essigsäure an einige Olefine und Acetylene nachgewiesen[33].
Kennzeichnend für diesen Mechanismus ist die gleichzeitige Ausbildung aller neuen Bindungen im Übergangszustand, an dem drei Moleküle (ein Molekül Acetylen mit zwei Molekülen HCl oder mit HCl und einem Cl^- Ion) beteiligt sind (Schema 4).

SCHEMA 4



Damit entspricht der Ad3 Mechanismus der Umkehrung des E2 Mechanismus, und wie bei diesem tritt aus sterischen Gründen nur der trans Übergangszustand 31 auf; eine mögliche cis

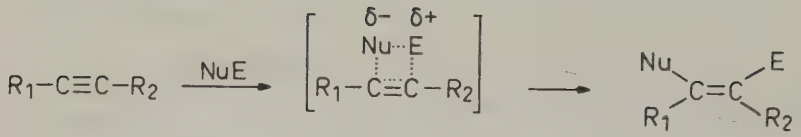
*Dieser Mechanismus wurde von FAHEY zunächst als Ad_E3 bezeichnet, jedoch später in Ad3 umbenannt[34]

Addition über 30 wurde nicht beobachtet.
Neben der Stereochemie der Produkte sind die Kinetik 3. Ordnung und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Zusatz von Nucleophilanionen die Kriterien, an denen ein Ad3 Mechanismus erkennbar ist.
Da im Übergangszustand 31 nur wenig Ladungstrennung auftritt, ähnelt er nicht sehr einem Vinylkation. Die Reaktion ist deshalb wesentlich weniger regioselektiv als eine Ad_E2 Reaktion, und es entstehen auch Antimarkovnikovprodukte. Der Ad3 Mechanismus tritt auf bei Alkinen die nur wenig stabilisierte Vinylkationen bilden können, wie Hexin-3 und 3,3-Dimethylbutin, während Phenylacetylen und 1-Phenylpropin unter gleichen Bedingungen über ein Vinylkation-Ionenpaar reagieren. Jedoch kann bei hohen Cl^- Salzzusatz auch bei 1-Phenylpropin eine teilweise Reaktion über Ad3 erfolgen[33].

1.1.3. Synchrone $2\pi + 2\sigma$ Cycloaddition

Synchrone cis $2\pi + 2\sigma$ Cycloadditionen sind nach den WOODWARD/HOFFMANN Regeln thermisch verboten; eine trans Addition ist zwar erlaubt, jedoch sterisch nicht möglich. Neuere theoretische Arbeiten von EPIOTIS besagen jedoch, daß eine synchrone cis Addition für den Fall stark polarisierter Addenden möglich sein sollte[35]. Dabei sollte im Übergangszustand eine beträchtliche Ladungstrennung auftreten; die Reaktion nach 2. Ordnung verlaufen und ausschließlich zu cis Additionsprodukten führen (Schema 5).

SCHEMA 5



1 33 8 cis

Eine solche elektrophile konzertierte cis Addition wird für eine Reihe von Additionsreaktionen gespannter Olefine angenommen, wo sie aus sterischen Gründen gegenüber anderen Mechanismen begünstigt ist[36]. Eine Diskussion dieses Mechanismus für die Umsetzung von Alkinen ist bisher in der Literatur nicht bekannt; jedoch erwähnen MELLONI und Mitarbeiter ihn als mögliche Alternativerklärung für die vorwiegende cis Addition von $HCl/ZnCl_2$ in Dichlormethan an 1-Deuterophenylacetylen[28]. (vgl. S.7)

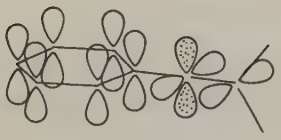
Abschließend bleibt zu sagen, daß dieser Mechanismus mit Ausnahme der Additionsreaktionen an gespannte Alkene hauptsächlich auf theoretischen Überlegungen beruht. Es werden keine experimentellen Kriterien angegeben, durch die er eindeutig nachzuweisen wäre, und EPIOTIS selbst gibt zu, daß die experimentellen Ergebnisse, die er für seine Theorie reklamiert, auch durch einen schrittweisen Additionsmechanismus erklärbar seien[35].

1.1.4. Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen

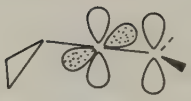
Außer bei der Ad_E2 Addition an Acetylene konnten Vinylkationen[37] bei einer Reihe verschiedenartiger Reaktionen als Zwischenstufen nachgewiesen werden. Die wichtigste Reaktion ist die Solvolyse von Vinylhalogeniden und -sulfonaten. Durch Verwendung einer guten Abgangsgruppe wie Trifluormethansulfonat oder das Vorhandensein stabilisierender Substituenten wird der Verlauf der Reaktion nach S_N1 oder E1 und damit eine Vinylkationzwischenstufe begünstigt. Aus den Ergebnissen dieser Solvolysereaktionen folgt, daß so erzeugte Vinylkationen offen und linear sind[38]. Oft treten jedoch keine freien Vinylkationen auf, sondern enge Ionenpaare. So werden bei der Umsetzung von E und Z Vinylderivaten nicht die für ein freies Ion erwartete gleiche Produktverteilung gefunden, sondern beträchtliche Anteile an invertierten Produkt, entstanden durch rückwärtigen Angriff des Solvens am engen Ionenpaar[39]. Vinylkationen können durch π-Donor Systeme wie Vinyl-, Alkinyl- und besonders Arylgruppen stabilisiert werden. Dies zeigt sich zum Beispiel in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Arylvinylbromiden[40] und -triflaten[41] von der Art des Ringsubstituenten, die einer Brown $\rho\sigma^+$Beziehung folgt.

Zu nichtklassischer stabilisierender Wechselwirkung sind besonders die gespannten σ-Bindungen des Cyclopropanrings geeignet[37b]. Die bei gesättigten Systemen lange bekannte hohe Stabilisierungswirkung des Cyclopropanringes[42] zeigt sich auch bei den Reaktionen der Vinylverbindungen. Dabei kann der

BILD 2



34



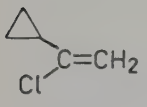
35

36

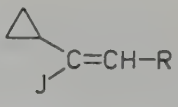
STRUKTUREN STABILISIERTER VINYLKATIONEN

Cyclopropanring auf zwei verschiedene Weisen an das kationische Zentrum gebunden sein. Im Cyclopropylvinylkation (35) wird die maximale Orbitalüberlappung ebenso wie im Cyclopropylmethylkation[43] durch eine "bisected" Konformation erreicht[44]. Hier und auch im Arylvinylsystem kehrt sich bei der Ionisierung die Konformation um unter Zerstörung der im Grundzustand der Vinylverbindung vorhandenen Doppelbindungskonjugation[45]. Dies ist die Ursache für die veränderten Reaktivitätsverhältnisse der Arylvinylverbindungen im Vergleich zu den gesättigten Benzylsystemem[37c]. Im Cyclopropylidenvinylkation (36) ist die optimale Orbitalüberlappung bereits durch die Geometrie vorgegeben.

Cyclopropylvinylkationen wurden bei der Solvolyse des Vinylchlorides 37[46] und der Vinyljodide 34a - d[47] als Zwischenstufen nachgewiesen.



37

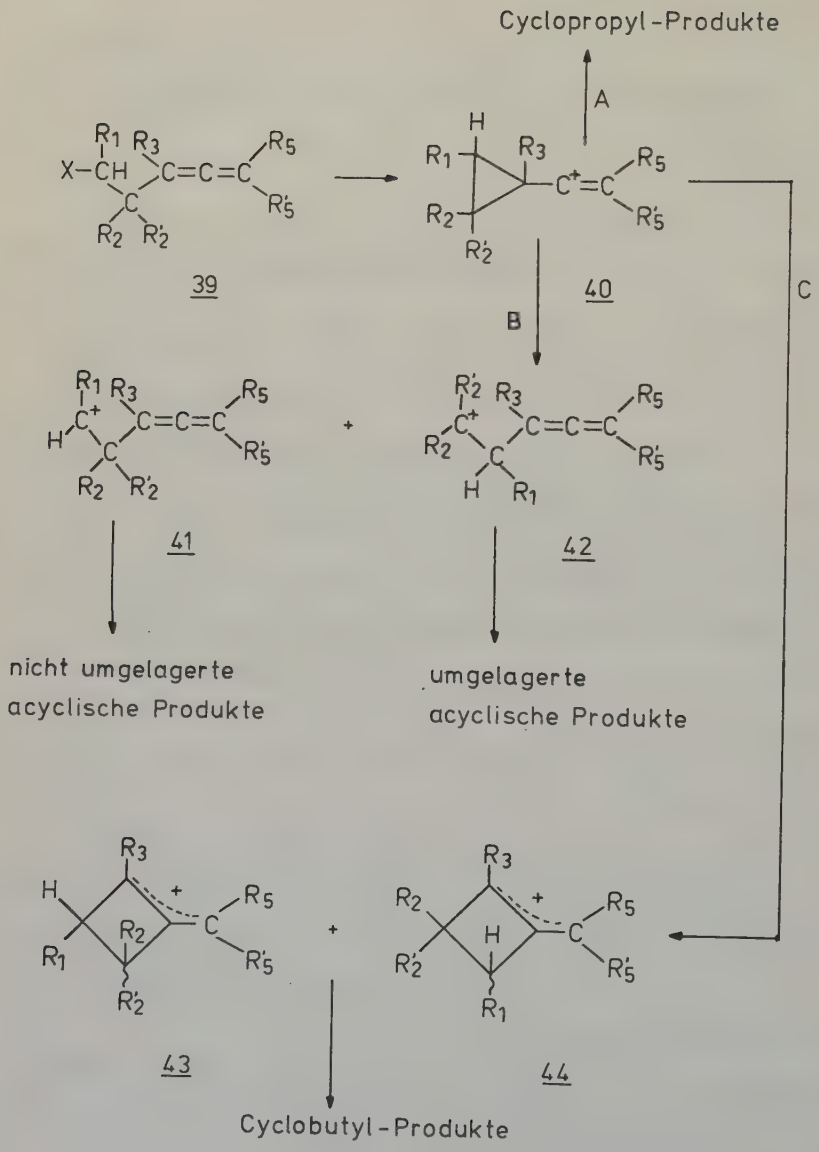


E,Z 38

a) R = CH_3
b) R = c-C_3H_5
c) R = H
d) R = $CH(C_2H_5)_2$

Außerdem treten sie bei der Solvolyse von Homoallenylverbindungen infolge anchimerer Beteiligung der Allen-Doppelbindung auf. Der Verlauf dieser Reaktion ist jedoch komplex, und es können je nach Struktur des Substrates verschiedene Reaktionswege in Konkurrenz treten (Schema 6, S. 16)[48].
Im ersten Schritt wird sowohl bei primären als auch sekundären Homoallenylverbindungen das Vinylkation 40 gebildet; tertiäre Systeme reagieren ohne Beteiligung in einem k_c Prozeß. Ist das Cyclopropylvinylkation 40 am Ring unsubstituiert, so entstehen vorwiegend Cyclopropylprodukte; auch wenn R_1 eine Alkylgruppe ist, reagiert 40 vorwiegend nach Reaktionsweg A, jedoch auch schon nach B und C. Mit R_2 und R_2' = Alkyl und R_3 = H ist das Kation 40 weniger stabil als 41 und 42 und es entstehen offenkettige umgelagerte oder nicht umgelagerte Produkte über Weg B. Ist jedoch $R_3 \neq H$, so wird die Ringerweiterung zur Hauptreaktion und die Produkte leiten sich von den Vierring-Allylkationen 43 und 44 ab. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man , wenn das Cyclopropylvinylkation 39 durch Solvolyse der entsprechenden Vinylverbindungen erzeugt wird[49].
Schließlich sind auch die Substituenten R_5 und R_5' von Einfluß, wie bei der Reaktion der Cyclopropylvinyljodide 34a - d gezeigt wurde[47b]. Der Anteil an Vierringprodukten nimmt hier in dem Maße zu, wie der Rest geeignet ist, das mesomere Vierringallylkation zu stabilisieren.
Von besonderem Interesse ist die Frage des relativen Stabilisierungseffekts einer Cyclopropylgruppe auf ein Vinylkation

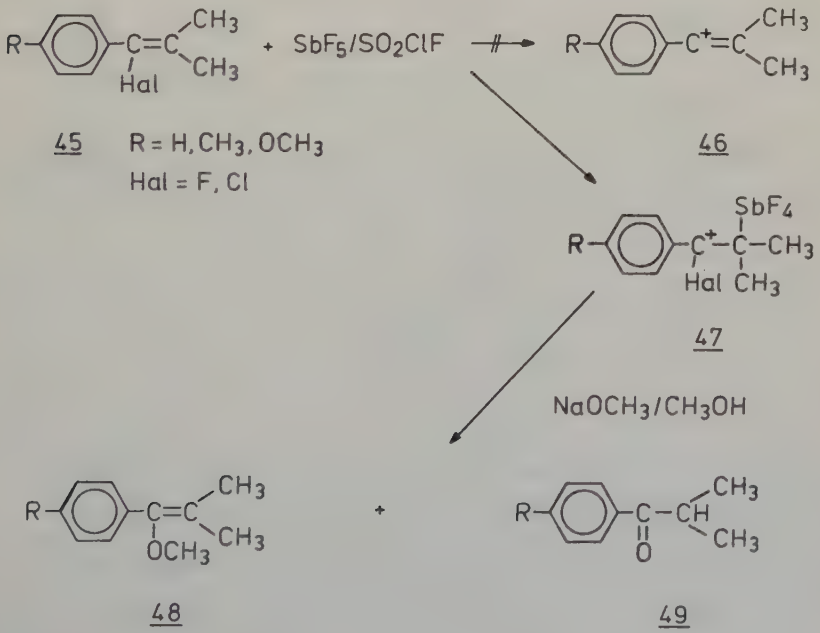
SCHEMA 6


Cyclopropyl-Produkte
A
39
40
B
C
41
42
nicht umgelagerte
acyclische Produkte
umgelagerte
acyclische Produkte
43
44
Cyclobutyl-Produkte

gegenüber demjenigen einer Phenylgruppe. Während Rechnungen eine höhere Stabilität des Phenylvinylkations in der Gasphase voraussagen, zeigen die solvolytischen Daten eine Überlegenheit des Cyclopropylrestes an[50), 51)]. Dies ist analog zu den gesättigten Systemen, wo ebenfalls Rechnungen und isodesmische Hydridübertragungsreaktionen in der Gasphase eine Überlegenheit des Phenylsubstituenten zeigen, während bei Solvolysereaktionen die Cyclopropylverbindungen schneller reagieren[52)].

1.1.5. Spektroskopischer Nachweis von Vinylkationen

Der direkte NMR-spektroskopische Nachweis eines Vinylkations wurde auf mehreren Wegen versucht. Er wurde für die Umsetzung von Arylvinylfluoriden und -chloriden der Struktur 45 mit



45 R = H, CH_3, OCH_3; Hal = F, Cl

46

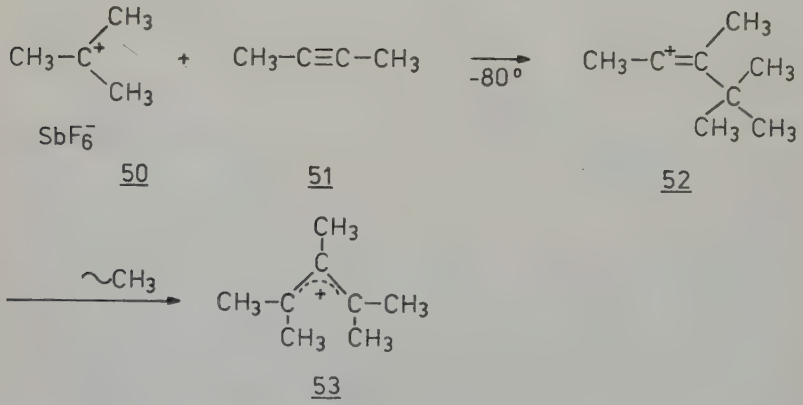
47

48

49

SbF_5 unter "stable ion conditions" behauptet[53]. Eine gründliche Überprüfung dieser Reaktion zeigte jedoch, daß die beobachtete Spezies nicht das Vinylkation 46 sondern das 1-Halogenobenzylkation 47 ist[54]. Dieses ergibt beim Abfangen mit Methanol/Base den Vinyläther 48 und das Keton 49, die auch als Produkte aus dem Vinylkation erwartet würden[55]. Versuche Vinylkationen bei der Addition von Fluorsulfonsäure an Alkylalkine zu beobachten führten zu Polymeren oder Umlagerung[21] (vgl. S. 6).

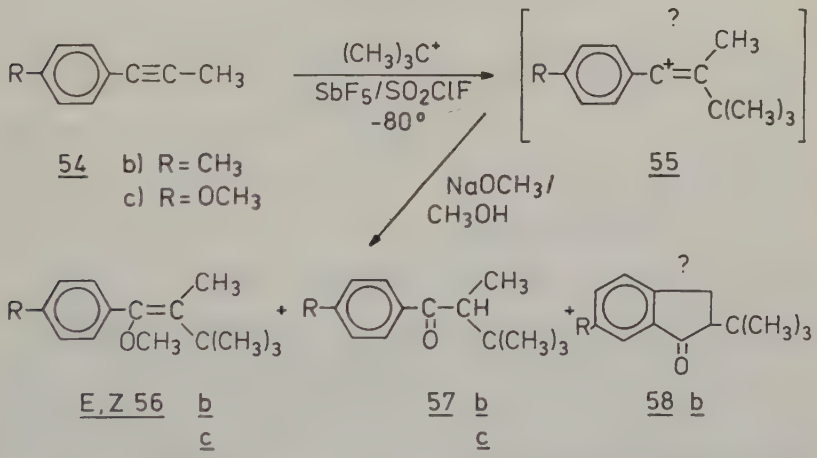
Ebenfalls eine Umlagerung trat bei der Addition von t-Butylkationen an Butin-2 auf; aus dem intermediären Vinylkation 52 entstand durch doppelte 1,2-Methylverschiebung das Allylkation 53, das durch sein ^{1}H-NMR Spektrum nachgewiesen wurde[56].



50 51 52 53

Die Addition von t-Butylkationen in SbF_5/SO_2ClF an 1-Tolylpropin (54b) und 1-Anisylpropin (54c) ergab dunkle Lösungen, deren NMR Spektren nicht auswertbar waren. Beim Umsetzen der Lösungen mit Methanol und Base entstanden in zusammen

5 - 10% Ausbeute die Vinyläther 56 und Ketone 57. Aus 1-Tolylpropin wurde außerdem etwas Produkt erhalten, dem wahrscheinlich die Struktur 58b zukommt und das aus einem intermediären Vinylkation durch eine Reihe von Umlagerungen erklärbar wäre[57].



Der bisher einzige eindeutige spektroskopische Nachweis eines Vinylkations gelang bei der Protonierung sterisch gehinderter Ferrocenylacetylene mit Trifluoressigsäure, wobei die Kationen durch ihr ^{1}H-NMR Spektrum identifiziert wurden[58].

1.2. Aufgabenstellung

Ausgehend von den bekannten Ergebnissen bei der Addition von $HCl/ZnCl_2$ und t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Phenylalkine sollte die gleiche Reaktion mit geeigneten Cyclopropylalkinen untersucht werden.

Dazu sollten verschiedene Cyclopropylalkine und Arylcyclopropylalkine in hoher Reinheit synthetisiert werden.

Bei der Umsetzung sollte durch Untersuchung

- der Produktstruktur und -verteilung
- der Regiochemie und
- der Stereochemie der Produkte

der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt werden.

Außerdem sollte durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit denjenigen entsprechender Arylalkine die relative Stabilisierung der erwarteten Vinylkation-Zwischenstufe durch den Cyclopropylrest geklärt werden. So sollte eine Aussage über die Stabilitätsverhältnisse derart erzeugter Vinylkationen in Lösung erhalten werden.

Bei entsprechender Stabilisierung sollte geprüft werden, ob die untersuchten Alkine für eine Darstellung langlebiger Vinylkationen durch Additionsreaktionen in supersaurer Lösung geeignet wären.

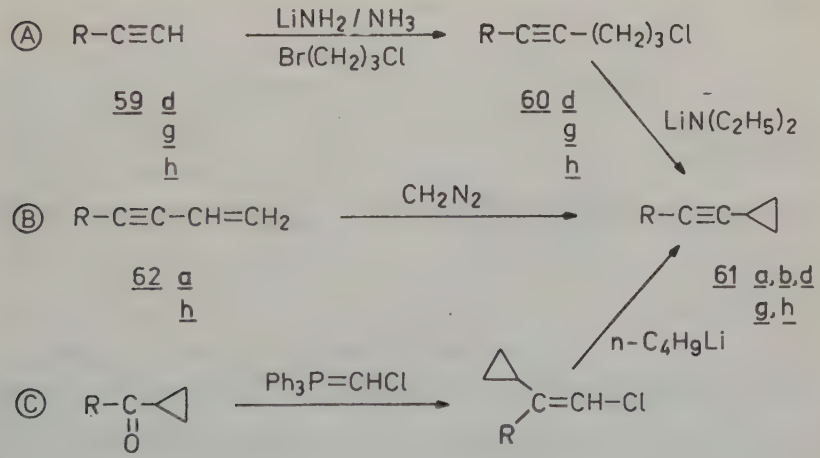
Nach Durchführung der ersten Untersuchungen erwies es sich als zweckmäßig, zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus und insbesondere der Stereochemie der Addition, eine Reihe von noch nicht untersuchten Arylalkinen in die Arbeit mit einzubeziehen.

1.3. Synthesen

1.3.1. Cyclopropylalkine

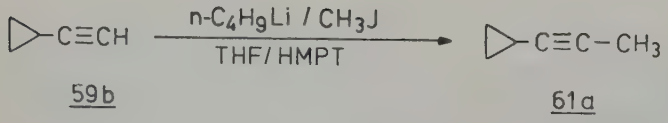
In der Literatur sind Synthesen für einige Cyclopropylalkine über verschiedene Wege beschrieben (Schema 7). So erhielten CRANDALL und KEYTON[59] Cyclopropylphenylacetylen (61d) und 1-Cyclopropyl-3-methylbutin (61g) durch intramolekularen Ringschluß der entsprechenden γ-Chloralkine 60. Eine ähnliche Synthese geben KÖBRICH und Mitarbeiter für 61h an (Weg A)[60]. Die selben Autoren stellten auch 61a und 61h durch Cyclopropanierung der En-ine 62 mit Diazomethan dar (Weg B)[60].

SCHEMA 7



a) R = CH_3 d) R = Ph g) R = i-C_3H_7
b) R = c-C_3H_5 e) R = Tol h) R = C_2H_5
c) R = t-C_4H_9 f) R = An

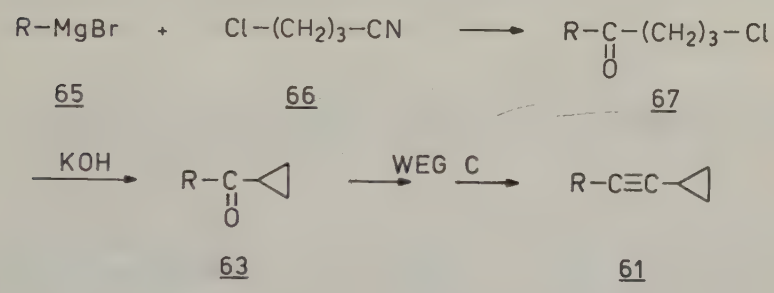
Einen eleganten dritten Weg bildet die FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL Umlagerung von 1-Chlor-2-cyclopropylalkenen 64, die leicht aus Cyclopropylketonen 63 erhalten werden können (Weg C). Dieser Reaktionsweg wurde von KÖBRICH bei der Darstellung von Dicyclopropylacetylen (61b) verwirklicht[61]. Außerdem wurden die Verbindungen 61a, b und d durch alkaliinduzierte Zersetzung von N-Nitrosooxazolidonen erhalten; diese Methode erscheint jedoch präparativ nicht brauchbar[62]. Für die beabsichtigten mechanistischen Untersuchungen sollten die Cyclopropylalkine 61a - f hergestellt werden, von denen 61a, b und d bereits in der Literatur beschrieben waren. Die Synthese von 1-Cyclopropylpropin (61a) über Weg B wurde wegen ihrer Umständlichkeit und der Notwendigkeit zur Verwendung großer Mengen an Diazomethan nicht in Betracht gezogen. Stattdessen wurde 61a durch Methylierung des leicht zugänglichen Cyclopropylacetylens (59b) in 73% Ausbeute erhalten.



59b 61a

Zur Darstellung von Dicyclopropylacetylen wurde die Vorschrift von KÖBRICH (Weg C) nachgearbeitet. Dieser Weg wurde auch für die Synthese der Arylcylopropylacetylene gewählt, da zu erwarten war, daß die Chlorethylene 64d, e und f leicht eine FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL Umlagerung eingehen[63]. Die erforderlichen Arylcyclopropylketone 63 sind nach einer modifi-

zierten Literatursynthese[64] durch Umsetzung der Grignardverbindungen 65 mit γ-Chlorbutyronitril (66) und anschließende Cyclisierung der erhaltenen γ-Chlorketone 67 in 45 - 58% Ausbeute leicht zugänglich. Auch die Wittig Reaktion und die Umlagerung verlaufen glatt mit 62 - 70% bzw. 61 - 82% Ausbeute.

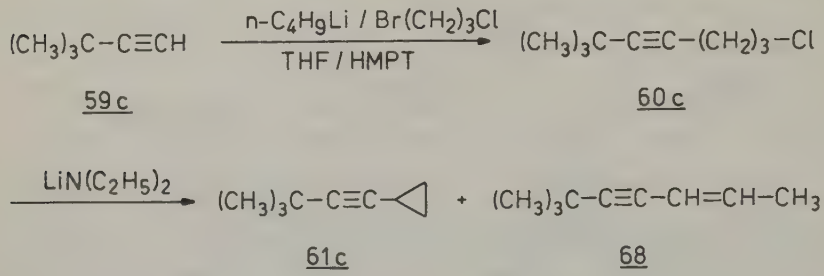


mit: d) R=Ph, e) R=Tol, f) R=An

Auch 1-Cyclopropylpropin (61a) kann auf diesem Wege aus Cyclopropylmethylketon (63a) erhalten werden; allerdings nur in schlechter Ausbeute und verunreinigt, da nur das E-1-Chlor-2-cyclopropylpropen (E-64a) umlagern kann und als Nebenreaktion Kupplung mit Butyllithium auftritt.

Infolge der geringen Neigung alkylsubstituierter 1-Chlor-2-cyclopropylalkene 64 eine Umlagerung zu Alkylcyclopropylacetylenen einzugehen, wurde die Synthese von 1-Cyclopropyl-3,3-dimethylbutin (61c) über Weg C nicht beabsichtigt. Zudem ist das benötigte Keton sowohl auf dem oben skizzierten, wie auch auf anderen Wegen nur schlecht darstellbar. Stattdessen wurde versucht 61c über Weg A zu erhalten. Der Alkylierungs-

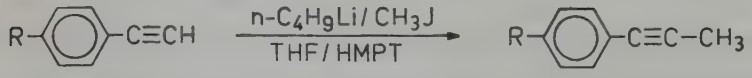
schritt ergibt zwar befriedigende Ausbeuten von 40 - 50%, jedoch wird in der nächsten Stufe ein Gemisch aus 61c und 6,6-Dimethylhepten-2-in-4 (68) erhalten, aus dem die Cyclopropylverbindung durch Destillation über eine Drehbandkolonne nur in 90% Reinheit anreicherbar ist. Deshalb mußte auf mechanistische Untersuchungen mit dieser Verbindung verzichtet werden.



59c 60c 61c 68

1.3.2. Arylalkine

Von den zahlreichen bekannten Synthesen für Arylalkine wurden solche ausgewählt, die auf einfache Weise sehr reine oder leicht zu reinigende Produkte ergaben. Deshalb wurden diese Verbindungen größtenteils nicht durch Eliminierungsreaktionen, sondern durch Aufbau aus leicht zugänglichen einfachen Alkinen dargestellt.

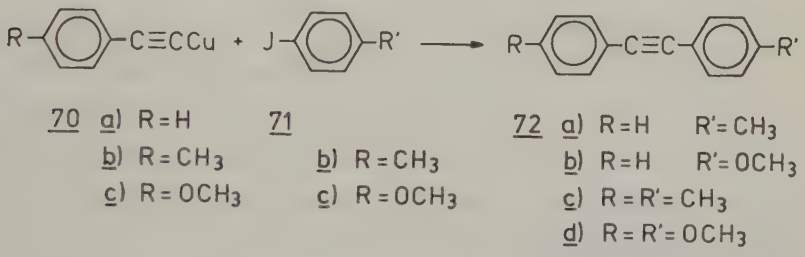


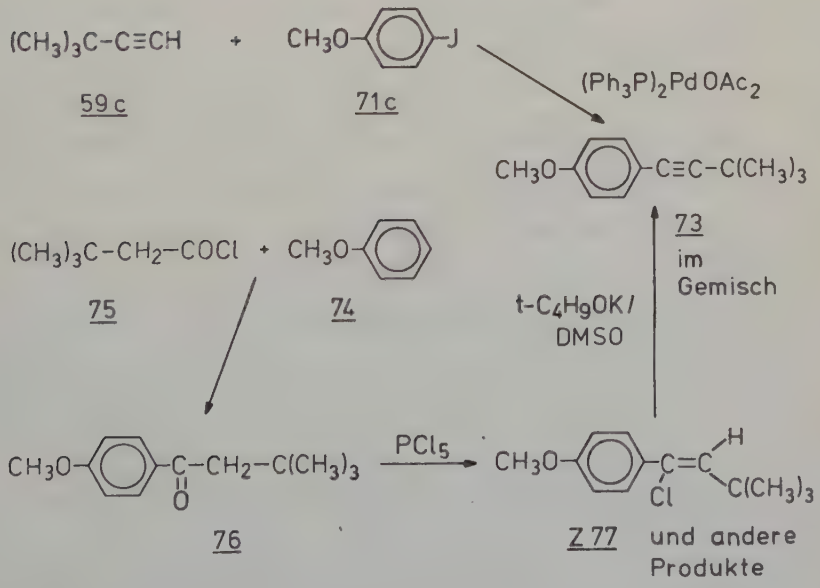
69 54

mit: a) R = H, b) R = CH_3, c) R = OCH_3

So wurden 1-Arylpropine 54 durch Methylierung der entsprechenden Arylacetylene 69 analog zu 61a in 45 - 52% Ausbeute erhalten.

Substituierte Tolane 72 wurden durch Kupplung von Kupferarylacetyliden 70 mit Jodaromaten 71 analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift von CASTRO und STEPHENS[65] synthetisiert; die Ausbeuten betrugen 70 - 95%.





1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (73) wurde auf ähnliche Weise durch katalytische Kupplung von 3,3-Dimethylbutin (54c) mit 4-Jodanisol (71c) nach einer allgemeinen Vorschrift von CASSAR[66] dargestellt (Ausbeute 55%). Der Syntheseweg über die Dichlorierung von 1-Anisyl-3,3-dimethylbutanon (76) und anschließende Elimierung ergibt Produktgemische, aus denen 73 nur schlecht und in geringer Ausbeute abgetrennt werden kann.

1.4. $HCl/ZnCl_2$ Additionsreaktionen an Alkine

1.4.1. Durchführung der Reaktionen

Die Zinkchlorid katalysierte Reaktion von Chlorwasserstoff mit Alkinen wurde in Anlehnung an die von MELLONI angegebene Vorschrift[28] durchgeführt.

Zu einer Lösung von Alkin und Standard in Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 0,1 Äquivalent Katalysator und 0,8 - 1,2 Äquivalente Chlorwasserstoff in Dichlormethan zugegeben, so daß die Konzentration an Alkin 0,2 Mol/l betrug.

Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatografisch verfolgt. Anhand des inneren Standards wurde der Reaktionsumsatz bestimmt, sowie das Ausmaß an Polymerisation abgeschätzt; als Standardsubstanzen wurden geeignete n-Alkane verwendet. Zum Teil wurden auch während der Reaktion kleine Proben entnommen, vom Lösungsmittel und Chlorwasserstoff befreit und durch ^{1}H-NMR und Gaschromatografie analysiert.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt oder abdestilliert. Aus dem Rückstand wurden durch Säulenchromatografie oder präparative Gaschromatografie die Reaktionsprodukte isoliert; zum Teil wurden sie auch durch präparative Gaschromatografie aus geeigneten Säulenchromatografiefraktionen erhalten.

1.4.2. Identifizierung der Reaktionsprodukte

1.4.2.1. Additionsprodukte der Cyclopropylalkine

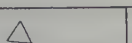
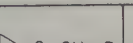
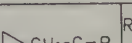
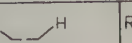
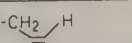
Die Produkte dieser Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die angegebenen Zahlen sind die durch elektronische Integration ermittelten Flächenprozente aller leichtflüchtigen Produkte aus der gaschromatografischen Analyse. Zur besseren Vergleichbarkeit, und um die bei Säureüberschuß als Sekundärreaktion auftretende weitere Bildung von 83 außer Betracht zu lassen, wurden Produktverteilungen bei 80 - 98% Umsatz angegeben; ausführlichere Angaben enthält der experimentelle Teil.

Die ermittelten Werte schwanken bei mehreren Einspritzungen maximal ± 5% um den Mittelwert (Standardabweichung); die angegebenen E/Z Verhältnisse bleiben während der Reaktionen innerhalb dieser Fehlergrenzen gleich. Nur bei sehr niedrigen Umsätzen wurden zum Teil stärkere Abweichungen beobachtet. Sie können entweder durch die größere Ungenauigkeit der Analyse bei diesen niedrigen Konzentrationen oder durch teilweise Isomerisierung infolge des zu diesem Zeitpunkt hohen Säureüberschusses bedingt sein.

Da keine Eichung der einzelnen Produkte gegen den inneren Standard vorgenommen wurde, sondern nach der 100% Methode ausgewertet wurde, beinhalten die so gewonnenen Werte einen systematischen Fehler. Dieser ist jedoch beim Vergleich der strukturisomeren Verbindungen 78, 79 und 82 und besonders bei der Bestimmung der E/Z Verhältnisse sehr klein, da hier nahezu

TABELLE 1: Produkte der Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine 61

Prozente aller leichtflüchtigen Produkte bei ca. 80 - 98% Umsatz

61		 78	79	 80	 81	 82	 83	C:A[a]	Polymere %[b]	unbekannte Produkte % (Anzahl)
R =		E Z (E:Z)[c]	E Z (E:Z)[c]							
CH_3	a	71 21 (77:23)		2,5		2	4		2	1 (2)
$c\text{-}C_3H_5$	b	87 8,5 (91:9)		0,5			1-2		5	3 (2)
Ph	d	88 0,4 (99,5:0,5)	3 0,2 (93:7±3)			3	5	97:3 ±0,3	5	0,5 (1) 2 (2)[d]
Tol	e	72	22 3 (87:13)				1	74:26 ±1	5	2 (2)[d]
An	f	3,5	71 25 (74:26)		0,5			3,5:96,5 ±0,5	5	

a) Summe der Produkte, die sich vom Cyclopropylvinylkation ableiten : Summe der Produkte, die sich vom Arylvinylkation ableiten = 78 + 80 + 82 + 83 : 79 + 81 (% Verhältnis) Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen

b) abgeschätzt mit Hilfe des inneren Standards unter Annahme gleicher molarer Ansprechempfindlichkeit des FID für das Alkin und alle Produkte (Maximalwert)

c) Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen wenn nicht anders angegeben ±5 rel. % bezogen auf Z Isomeres

d) verschwinden bei vollständigem Umsatz

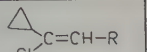
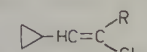
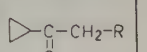
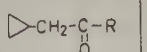
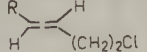
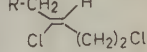
gleiche Responsefaktoren erwartet werden können. Bei Einbeziehung der Produkte 80, 81 und 83 ist eine gleiche molare Ansprechempfindlichkeit des Detektors wie bei den anderen Produkten nicht mehr gegeben; jedoch sollte der Korrekturfaktor nicht wesentlich von 1 abweichen, da die Ansprechempfindlichkeit des verwendeten Flammenionisationsdetektors in erster Näherung eine Funktion der C-Atomzahl des detektierten Moleküls ist[67] . Diese aber ist bei allen Reaktionsprodukten identisch, bei außerdem sehr ähnlichen Wasserstoffgehalt und Molekulargewicht. Analoge Überlegungen gelten für die Abschätzung des Anteils polymerer Produkte (vgl. Tabelle 1).

Die bei der Identifizierung der einzelnen Produkte verwendeten Methoden faßt Tabelle 2 zusammen; sie sollen im folgenden noch kurz diskutiert werden.

Die regioisomeren Chloralkene 78 und 79 ließen sich leicht anhand der chemischen Verschiebung und der Multiplizität des Vinylprotonensignals im ^{1}H-NMR unterscheiden. Die E und Z Isomeren der Verbindungen 79e und f wurden mit Hilfe der bekannten Tatsache zugeordnet, daß ein Arylrest ein β-cis H-Atom gegenüber dem trans Atom entschirmt[68]. Für 79d wurde nur ein Isomeres isoliert, das aufgrund der Annahmen über die stereochemischen Anforderungen der Reaktion (vgl. S. 6 f., S. 13) als das E Isomere angesehen wurde; ein anderer kleiner Peak im Gaschromatogramm wurde wegen seiner sehr ähnlichen Fragmentierung im Massenspektrum als das Z Isomere angenommen. Die selbe Zuordnung über das Massenspektrum erfolgte für Z 78d. Als weiteres Indiz für die Zuordnung der Produkte kann das

TABELLE 2: Identifizierung der Produkte

Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine 61

Analysenmethode	 78	 79	 80	 81	 82	 83
	E Z	E Z				1)
GC/MS	a b a b d e f d	d e f d e f	a b	f	a d	a b d e
Isolierung durch präp. GC SC und	a f[2] a b[3] d e	d e e f f	a		a d	a b d e
^{1}H-NMR Spektrum	a b[3] d e f[2] a	d e f d e f	a[4]		a d	a b d e
^{13}C-NMR Spektrum	b[3] d f	f f				b
IR Spektrum	a b[3] a d e	d e f d e f	a			a b d e
Umsetzung mit Säureüberschuß		E 79f isomerisiert zu Z 79f				b d e entstehen aus E und Z 78 b d e

1) keine Zuordnung der Stereochemie möglich

2) konnte nur auf 15% gegenüber E 79f angereichert werden das H-NMR Spektrum zeigt keine Ringöffnungsprodukte an

3) es wurde das E/Z Gemisch isoliert und charakterisiert weitere Auftrennung war nicht möglich

4) zusätzlich Vergleich mit authentischer Probe

PRODUKTZUORDNUNG:

a R = CH_3 d R = Ph

b R = c-C_3H_5 e R = Tol

f R = An

sehr ähnliche Erscheinungsbild der Gaschromatogramme für die Umsetzung von 61d, e und f angesehen werden (Bild 3). Es wurde zur Identifizierung von 78f herangezogen, da diese Verbindung nicht rein isoliert werden konnte (vgl. Tabelle 2, 2)). Die Zuordnung der Stereochemie der Verbindungen 78 ist nicht ohne weiteres möglich. Für R = CH_3 und R = c-C_3H_5 konnten beide Isomere nachgewiesen werden; nach der Auffassung von der sterischen Kontrolle der Produktbildung sollte das überwiegende Isomere die E Verbindung darstellen. Die Vinylprotonen

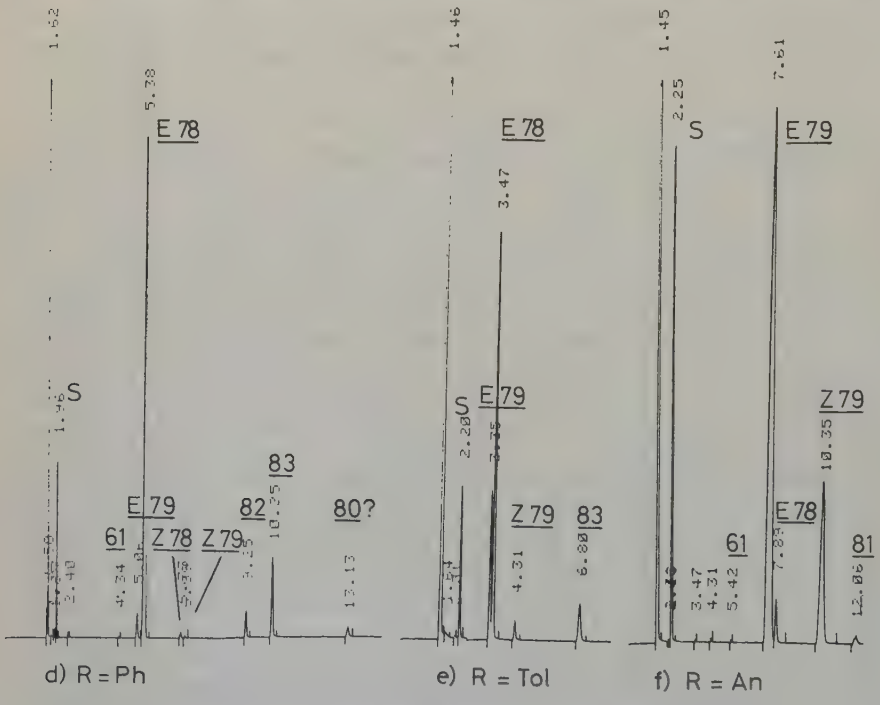


BILD 3: Gaschromatogramme der Produktverteilung bei der Addition an 61d, e und f

25 m Kapillare CW 20M (S = innerer Standard)

dieses Isomeren erscheinen bei tieferem Feld als diejenigen des vermuteten Z Isomeren. Dies stimmt mit dem abschirmenden Effekt des Cyclopropanrings auf β-cis H-Atome überein, wie er am Cyclopropyldimethylcarbinylkation und einigen anderen Verbindungen beobachtet wurde[69]. Die Zuordnung steht jedoch im Gegensatz zur Interpretation des ^{1}H-NMR Spektrums des Vinylcyclopropans[70] und mehrerer ringsubstituierter Vinylcyclopropane[71]; die Diskrepanz könnte durch den Einfluß des Chloratoms auf die chemische Verschiebung bedingt sein.

Da durch die chemische Verschiebung allein kein eindeutiger Strukturbeweis möglich war, wurde zusätzlich eine Zuordnung über die Messung der allylischen Kopplungskonstanten versucht. Die Größe dieser Kopplungen hängt nur von der bevorzugten Konformation des beobachteten Allylsystems ab; oft sind jedoch die beobachteten Differenzen zwischen j_{cisoid} und $j_{transoid}$ zu klein, um stereochemische Aussagen zu ermöglichen[72]. Deshalb wurden die gemessenen Kopplungskonstanten mit den allylischen Kopplungen im Vinylcyclopropan, 2-Cyclopropylpropen und in ringsubstituierten Vinylcyclopropanen[71] als Modellverbindungen verglichen. Für alle diese Verbindungen gilt:

$|j_{cisoid}| = 1{,}0 - 0{,}8$ Hz $> |j_{transoid}| = 0{,}7 - 0{,}4$ Hz mit $\Delta j = 0{,}2 - 0{,}5$ Hz. Bei den Verbindungen 78 sollte eine ähnliche Konformation wie bei den Modellverbindungen gegeben und damit ein qualitativer Vergleich der Kopplungskonstanten erlaubt sein. So beträgt die Allylkopplung 0,4 und 0,8 Hz für E und Z 78a und <0,4 und 0,8 Hz für E und Z 78b. Für E 78e und E 78f konnte keine Aufspaltung des Vinyl-H-Signals beobachtet

werden; bei der erreichten Auflösung des Spektrometers folgt, daß $j < 0{,}4$ Hz sein muß.
Damit steht die relative Größe der Kopplungskonstanten in Einklang mit der getroffenen Zuordnung und bestätigt diese, wenn auch nicht mit vollständiger Sicherheit, aber doch mit hoher Wahrscheinlichkeit.

1.4.2.2. Additionsprodukte der Arylalkine

Die Umsetzung der Arylalkine ergibt nur die beiden Markovnikov Additionsprodukte E 84 und Z 84, sowie etwas Keton 85 als Folgeprodukt von stets in Spuren vorhandenem Wasser. Die Verteilung der Produkte wurde gaschromatografisch bestimmt und ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Über Reproduzierbarkeit der Analysenmethode, Art der Auswertung und systematische Fehler gilt sinngemäß das bereits in 1.4.2.1. gesagte.
Die Identifizierung der Produkte (Tabelle 4, S. 37) erfolgte durch GC/MS und bei den Ketonen 85 in den meisten Fällen zusätzlich durch Retentionszeitvergleich und Mischspritzen mit authentischen Proben. Da die Umsetzung der Arylalkine nur durchgeführt wurde, um weitere Informationen über die Stereochemie der $HCl/ZnCl_2$ Addition zu erhalten, wurde im allgemeinen auf eine Isolierung der einzelnen Produkte verzichtet. Stattdessen wurde außer durch GC Analyse der relative Anteil von E und Z 84 durch Aufnahme der ^{1}H-NMR Spektren von während der Reaktion entnommenen Proben bestimmt. Für 84f und g konnte kein genauer Wert für das Verhältnis der E und Z Isomeren erhalten werden, da diese Verbindungen leicht im GC isomerisieren.

TABELLE 3:

Produkte der Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Arylalkine 86

Prozente aller leichtflüchtigen Produkte bei 80 - 90% Umsatz

Ar-C≡C-R 86			Ar, Cl C=CH-R 84	Ar-C(=O)-CH$_2$-R 85	Polymere	unbekannte Produkte % (Anzahl)
Ar =	R =		E Z (E:Z) a)			
Ph	CH_3	a	76 23 (77:23)	1	2	
Tol	CH_3	b	72 26 (73:27)	2	5	
An	CH_3	c	62 36 (64:36)	1 - 2	5	
An	Ph	d	93,5 3,5 (96,5:3,5)	1	5	2 (1)
Tol	Tol	e	97 2,5 (97,5:2,5)	0,5	5	
An	An	f	>87 10 >(90:10) b)	3	5	
An	t-C_4H_9	g	>95,5 1,5 >(98,5:1,5) b)	3	5	
An	D	h	57 43 (57:43) c)	1		

a) Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen wenn nicht anders angegeben ± 5 rel. % bezogen auf Z Isomeres

b) Minimalwert für E Isomeres. Das E/Z Verhältnis ist wegen thermischer Isomerisierung im GC nicht genauer bestimmbar

c) Reaktion bei -25 °C bis 50% Umsatz

Die Zuordnung der Stereochemie der Verbindungen 84a, b, c und d erfolgte anhand der Vinyl-H-Signale im NMR Spektrum. Wie durch Untersuchungen am 1-Chlor-1-phenylpropen und an substituierten Styrolen bekannt ist, verursacht ein Arylrest eine Tieffeldverschiebung für ein β-cis H-Atom und eine Hochfeldverschiebung für β-cis Methylgruppen, während der Einfluß des Chloratoms auf die chemische Verschiebung geringer ist[68]. Die Zuordnung für E und Z 84h folgt der von RAPPOPORT gegebenen[17]. Für 84g wurde die Stereochemie mit Hilfe des ^{1}H-NMR Signals der t-Butylgruppen geklärt. Das bei der Reaktion vorwiegend erhaltene Isomere zeigt eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem Produkt aus der Umsetzung von 1-Anisyl-3,3-dimethylbutanon mit Phosphorpentachlorid; bei der letzten Reaktion sollte überwiegend das thermodynamisch stabilere Z Isomere gebildet werden. Die Interpretation der NMR Spektren folgt damit der Zuordnung der Stereoisomeren für das strukturanaloge 1-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenylbuten[24].

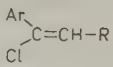
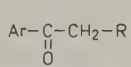
Bei den Anisylchloralkenen wurde außerdem die bei Säureüberschuß auftretende Isomerisierungsreaktion dergestalt interpretiert, daß hierbei das thermodynamisch stabilere, weil sterisch weniger gespannte Z Isomere aus dem E Isomeren gebildet wird.

Für Verbindung 84e konnte mit all diesen Methoden keine Zuordnung der Stereoisomeren getroffen werden. Jedoch wurde aufgrund der Annahme eines einheitlichen Reaktionsmechanismus der Arylalkine (vgl. 1.5.1.) auch hier eine bevorzugte E Konfiguration angenommen.

TABELLE 4:

Identifizierung der Produkte

Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Arylalkine 86

Analysenmethode	 84		 85
	E	Z	
GC/MS	a b c d e f g	a b c d e f g	a b c d e f g
Vergleich mit authentischer Probe		b c g	a b c f g h
^{1}H-NMR der Reaktionsmischung	a b c g h	a b c h	
SC Trennung und NMR	d[1)]	d[1)]	d f
IR	d	d	d f
Isomerisierung mit Säureüberschuß	c d f g		

1) ^{1}H und ^{13}C-NMR Spektrum

INDICES VGL. TABELLE 3

1.4.3. Kontrollversuche

Die Stabilität der Cyclopropylalkine 61 gegenüber dem Katalysator wurde in Kontrollversuchen mit innerem Standard unter den der Additionsreaktion analogen Bedingungen nachgewiesen. Nach 24 Stunden zeigten alle Acetylene bei gaschromatogra-

fischer Analyse maximal 2% Polymerisation und ca. 1% Umsetzung zu den auch in der Reaktion gefundenen Produkten 78 und 79, verursacht durch HCl Spuren aus dem $ZnCl_2$. Aus den Proben ließen sich die Alkine wieder isolieren und durch ihre Spektren charakterisieren.

Auch die HCl Additionsprodukte 78 und 79 wurden auf ihre Stabilität gegenüber dem Katalysator im Verhältnis 1 : 1 getestet. Dabei wurden zum Teil die chromatografisch isolierten Reinsubstanzen und auch Gemische eingesetzt, die an einzelnen Regio- oder Stereoisomeren angereichert waren. Alle Produkte erwiesen sich innerhalb einer Zeit von drei Stunden (= maximale Reaktionsdauer bei der $HCl/ZnCl_2$ Addition) als stabil; bei längerer Reaktionsdauer trat etwas Polymerisation auf. Wurden zu den 1-Chlor-1-cyclopropylalkenen (78) $ZnCl_2$ und HCl gegeben, so entstanden die ringgeöffneten Diadditionsprodukte 83.

Die Reaktionslösungen der 1-Anisylalkine 61f und 86c, d, f, g wurden nach Beendigung der Additionsreaktion erneut mit ca. 20% HCl im Überschuß versetzt. Es erfolgte eine E/Z Isomerisierung neben zusätzlicher Bildung der Ketone und teilweise beträchtlicher Polymerisation. Die Isomerisierung wurde gaschromatografisch und durch ^1H-NMR entnommener Proben verfolgt; mit Hilfe eines inneren Standards konnte eindeutig eine absolute Zunahme des bei der Addition in geringerem Maße entstandenen Isomeren nachgewiesen werden. Dieses wurde als das thermodynamisch stabilere sterisch weniger gespannte Z Isomere angesehen.

1.4.4. Konkurrenzexperimente

Die zur Abschätzung der relativen Stabilisierungsfähigkeit verschiedener Substituenten auf ein Vinylkation (insbesondere derjenigen des Cyclopropylrestes) benötigten Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner Acetylene können nicht aus der Kinetik der Umsetzungen gewonnen werden. Die Ursache hierfür liegt in der schlechten Reproduzierbarkeit des Katalysatorsystems, da $ZnCl_2$ extrem hygroskopisch ist[73].
Da jedoch nur relative Geschwindigkeitskonstanten gebraucht werden, bietet es sich an, diese aus geeigneten Konkurrenzreaktionen zu ermitteln. Hierbei liegen für beide Reaktanden gleiche Säurekonzentrationen und Katalysatoreigenschaften vor. Bei anzunehmender gleicher Reaktionsordnung gibt bei niedrigen Umsätzen das Verhältnis der Produkte die relative Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Reaktanden wieder[74]. Die so erhaltenen Zahlen sind relative Teilgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, denn es kann plausibel angenommen werden, daß am Übergangszustand der Addition nur ein Molekül Alkin beteiligt ist.
Eine solche intramolekulare Konkurrenzreaktion stellt die Umsetzung der Cyclopropylalkine 61d, e und f dar. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Arylreste im Vergleich zum Cyclopropylrest ergeben sich aus der Spalte C:A in Tabelle 1.
In einer intermolekularen Konkurrenzreaktion wurden verschiedene 1-Alkine und symmetrische Alkine jeweils untereinander verglichen. Für ein Experiment wurden jeweils Alkine, HCl und Katalysator im Verhältnis 10 : 10 : 1 : 1 eingesetzt, die Konzentration an Alkin war 0,2 molar. Damit entsprachen die

Bedingungen weitgehend denjenigen der in 1.4.2. beschriebenen Additionsreaktionen.

Die Auswertung der Experimente erfolgte gaschromatografisch, wobei in einer Art 100% Methode die Menge an entstandenen Produkten auf die Summe aus Produkten und entsprechendem Edukt bezogen wurde; als Produkte entstanden Chloralkene neben sehr wenig Ketonen. Die Auswertungsmethode begründet sich aus der Annahme ähnlicher molarer Ansprechempfindlichkeit des FID für Alkin und Additionsprodukte (vgl. S. 28 f). Der hierbei auftretende systematische Fehler ist in Anbetracht der geringen Umsätze und des Vergleichs analoger Verbindungen klein und dürfte innerhalb der Schwankungsbreite der Analyse liegen, die durch die teilweise großen Flüchtigkeitsunterschiede der Produkte relativ groß ist.

In Tabelle 5 sind die relativen Produktverhältnisse der Reaktionen mit der bei verschiedenen Einspritzungen auftretenden Standardabweichung angegeben; sie beträgt ca. 10% und liegt damit etwas über dem Fehlerbereich normaler kinetischer Messungen. Die Werte besitzen jedoch eine ausreichende Genauigkeit um eine Brown $\rho\sigma^+$-Auftragung zu ermöglichen (vgl. 1.5.1.).

Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Ergebnisse der Konkurrenzreaktion der 1-Alkine gut mit der intramolekularen Konkurrenzreaktion bei den Arylcyclopropylalkinen überein; eine Ausnahme hierbei bildet der Cyclopropylrest. Dies wird ebenso wie das völlig abweichende Verhalten der symmetrischen Alkine auf die sterischen Anforderungen des Übergangszustandes zurückgeführt und soll in 1.5.3. ausführlich diskutiert werden.

TABELLE 5:

Ergebnisse der Konkurrenzexperimente

R_1-C≡CH : R_2-C≡CH		$k_1 : k_2$	$k_1 : k_2$	Mittelwert	z.Vgl[a]
R_1 =	R_2 =				
Tol	Ph	11,3 ±0,8	10,8 ±0,6	11	
c-C_3H_5	Ph	ca 200[b]			32 ±4
c-C_3H_5	Tol	12,1 ±0,6	12,7 ±0,6	12,4	2,8 ±0,2
An	Tol	70,9 ±6	66,4 ±2,7	69	
An	c-C_3H_5	5,8 ±0,6		5,8	28 ±4
4-Cl-Ph	Ph	0,34 ±0,03	0,33 ±0,04	0,33	

R_1-C≡C-R_1 : R_2-C≡C-R_2		
R_1 =	R_2 =	
c-C_3H_5	Ph	>100[b]
c-C_3H_5	Tol	49 ±4
An	c-C_3H_5	0,32 ±0,05

a) Ergebnisse der intramolekularen Konkurrenzreaktion aus Tabelle 1

b) Verhältnis nicht genau meßbar (vgl. Experiment. Teil)

RELATIVE GESCHWINDIGKEITSFAKTOREN DER SUBSTITUENTEN

	4-Cl-Ph	Ph	Tol	c-C_3H_5	An
intramolekulare Konkurrenzreaktion		1	12	32	880
intermolekulare Konkurrenzreaktion	0,33	1	11	137	760[a] 790[b]

a) aus Tol : Ph und An : Tol

b) aus Tol : Ph, c-C_3H_5 : Tol, An : c-C_3H_5

Konkurrenzreaktion der symmetrischen Alkine nicht genau auswertbar, Reihenfolge der Substituenten:

Ph < Tol < An < c-C_3H_5

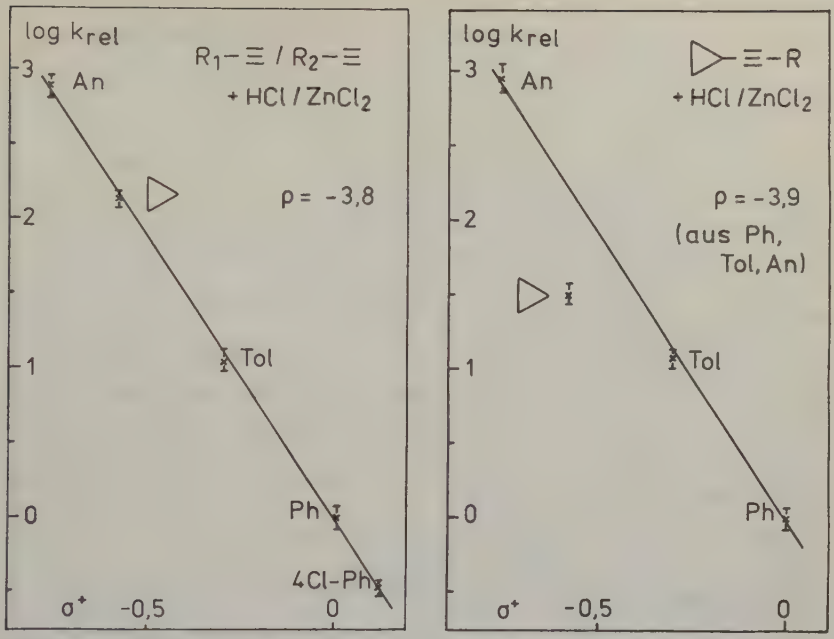
1.5. Diskussion der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Alkine

1.5.1. Der Mechanismus der Reaktion

Als begrenzende Mechanismen kommen für die Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Alkine in Dichlormethan der synchrone Cycloadditionsmechanismus, der Ad3, sowie der Ad_E2 Mechanismus in Betracht. Von diesen erscheint hier der Ad_E2 Mechanismus am wahrscheinlichsten, da alle umgesetzten Alkine bei der Addition stabilisierte Vinylkationen als Zwischenstufe bilden können und somit nach dem Hammond Prinzip[75] der Übergangszustand dieser Reaktion energetisch begünstigt ist. Dies schließt einen Ad3 Mechanismus, der bisher nur bei der Addition an Alkylalkine beobachtet wurde, mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Auch eine synchrone Cycloaddition erscheint unwahrscheinlich; zum einen, da ein solcher Mechanismus bei der Reaktion von Acetylenen bisher ohnehin nicht bewiesen wurde und zum anderen aufgrund der beobachteten Stereochemie der Reaktion (keine ausschließliche Bildung von cis Additionsprodukten).

Für einen Ad_E2 Mechanismus sprechen auch die ausschließliche Markovnikov Orientierung bei der Addition an substituierte Propine und Arylalkine, die Beschleunigung der Reaktion durch den einen ionischen Mechanismus begünstigenden Katalysator, sowie die beobachtete Stereochemie der Reaktion. Sie entspricht dem Konzept von der sterischen Kontrolle der Produktbildung durch die β-Substituenten der Vinylkationzwischenstufe.

Die endgültige Entscheidung für einen Ad_E2 Mechanismus liefert die $\rho\sigma^+$-Auftragung der aus den Konkurrenzreaktionen erhaltenen



intermolekulare Konkurrenz

intramolekulare Konkurrenz

BILD 4: BROWN $\rho\sigma^+$-AUFTRAGUNG

relativen Geschwindigkeitskonstanten der Arylreste. Sowohl die Werte aus der intermolekularen wie aus der intramolekularen Konkurrenz ergeben eine Gerade mit einer Steigung von -3,8 bzw. -3,9. Im Übergangszustand der Reaktion tritt demnach eine beträchtliche positive Partialladung am benzylischen Kohlenstoffatom auf und als Zwischenstufe wird ein Vinylkation gebildet. Die Tatsache, daß die Auftragung eine Gerade ergibt, beweist einen einheitlichen Mechanismus für alle Substituenten. Ein Vergleich der erhaltenen ρ-Werte mit denjenigen für Additions-

reaktionen, für die ein Ad_E2 Mechanismus bewiesen ist, und mit ρ-Werten für Solvolysereaktionen über Vinylkationen zeigt die gleiche Größenordnung für alle diese Umsetzungen (vgl. Tabelle 6).

Die Auftragung der relativen Geschwindigkeitskonstanten des Cyclopropylsubstituenten gegen den Pseudo ρ-Wert für diesen Rest* liegt in einem Fall auf und im anderen stark unter der Regressionsgeraden. Nur die intermolekulare Konkurrenz liefert also einen geigneten Wert für den Cyclopropylrest; die intramolekulare Konkurrenzreaktion kann dies nicht, da keine gleichen sterischen Verhältnisse für die Addition des Protons α-ständig zum Aryl- und zum Cyclopropylrest gegeben sind. (Dieser Punkt wird ausführlich in 1.5.3. diskutiert)

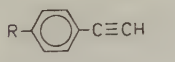
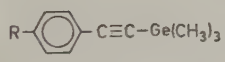
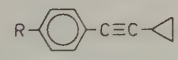
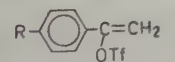
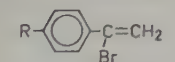
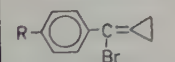
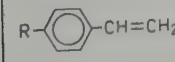
Aufgrund der oben angeführten Ergebnisse wird in Analogie zu MELLONI[28] für die Addition von $HCl/ZnCl_2$ an Arylalkine der in Schema 8 (S. 46) angebene Mechanismus vorgeschlagen.
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Addition des Protons an die Dreifachbindung. Sie erfolgt wegen der schlechten Solvatation des freien Protons in Dichlormethan aus einem engen H^+Cl^- oder $H^+ZnCl_3^-$ Ionenpaar heraus und führt zunächst zu dem engen syn-Ionenpaar 87. Der Additionsschritt könnte wegen der geringen Löslichkeit des $ZnCl_2$ in Dichlormethan im wesentlichen auf der Oberfläche des Katalysators erfolgen. Das enge Vinylkationionenpaar 87 bricht zum Teil direkt

---

* erhalten aus der Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse von p-Nitrobenzoesäure-(1-cyclopropyl-1-methylethyl)ester im Vergleich zur Solvolysereaktion der p-Nitrobenzoesäure-(1-aryl-1-methylethyl)ester[76]

TABELLE 6:

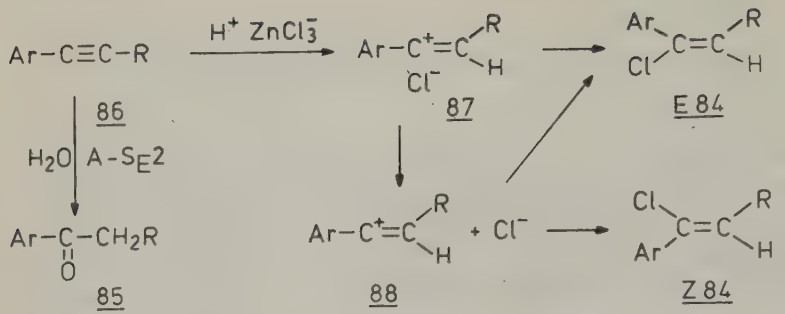
ρ Werte für einige Reaktionen über Vinylkationen

Reaktion	(Bedingungen)	ρ	Literatur
	+ $H_2O/H_2SO_4/HOAc$ (50 °)	-4,3	5[a]
	+ H_2O/H_2SO_4 (25 °)	-3,84	4
	+ $H_2O/H_2SO_4/CH_3OH$ (29 °)	-3,3	77
	+ $HCl/ZnCl_2/CH_2Cl_2$ (23 °)	-3,9	diese Arbeit
R_1–C≡CH / R_2–C≡CH	+ $HCl/ZnCl_2/CH_2Cl_2$ (23 °)	-3,8	diese Arbeit
	Solvolyse in 80% Ethanol (75 °)	-4,1	41
	Solvolyse in 80% Ethanol (100 °)	-6,6	40[b]
	Solvolyse in 80% Ethanol (100 °)	-2,8	51
zum Vergleich 	+ $H_2O/HClO_4$	-3,58	8

a) erhalten durch eine Yukawa-Tsuno Auftragung[78]

b) später abgeschätzt auf -4,5[79]

SCHEMA 8



zum cis Additionsprodukt E 84 zusammen; zum anderen Teil entsteht das freie Vinylkation* 88. Aus diesem bilden sich die Produkte E und Z 84 durch bevorzugten Angriff des Nucleophils von der sterisch weniger gehinderten Seite aus. Geringe Wassermengen in der Reaktionslösung führen zur Bildung der Ketone 85 über eine A-S_E2 Reaktion.

Die Reaktionsweise der Cyclopropylalkine stellt sich komplexer dar (Schema 9). Auch hier erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden

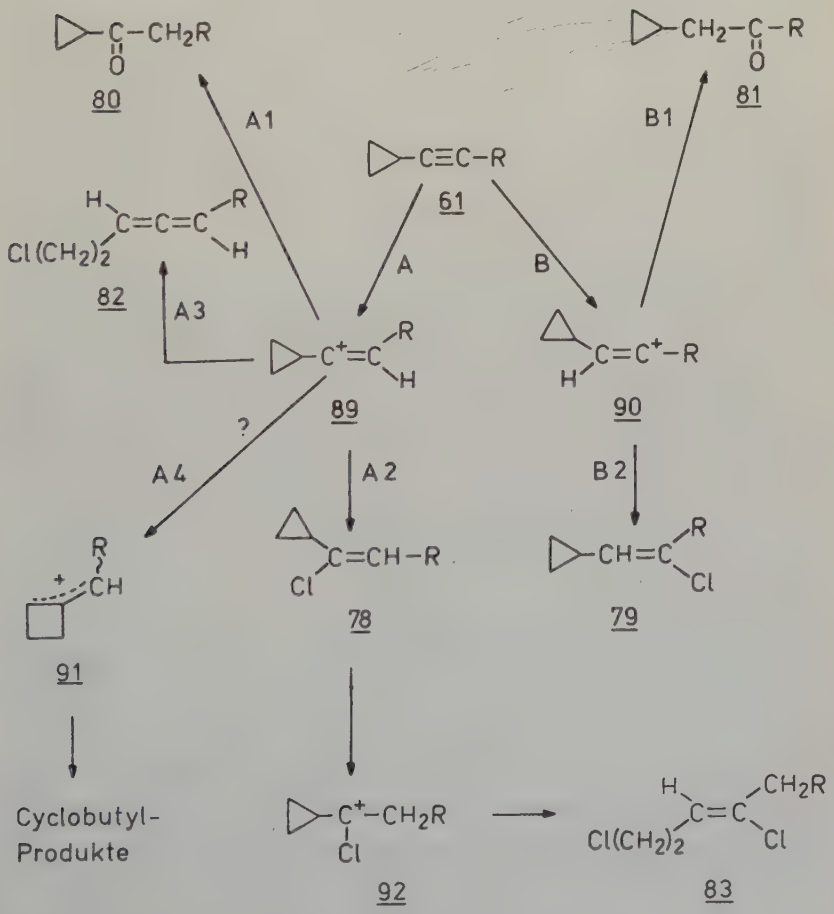
---

* Der Begriff "frei" wird hier gebraucht, um zu bezeichnen, daß das Vinylkation keine spezifische sterische Wechselwirkung mehr mit dem Gegenion aus dem Erzeugungsschritt besitzt[80]. Entstehung eines "freien Vinylkation" heißt mit anderen Worten ausgedrückt, daß die Lebensdauer des zunächst gebildeten engen syn-Ionenpaares lang genug ist, um eine (mindestens teilweise) Äquilibrierung der sterischen Orientierung des Gegenions zu ermöglichen; sei es durch Austausch des Anions oder einfach durch Rotation des Kations im Solvenskäfig[80]. Eine weitgehende räumliche Trennung und Fehlen jeder Wechselwirkung zwischen Kation und Anion, wie es die Definition "freier Ionen" in Solvolysereaktionen ist[81], besteht hier sicherlich nicht.

Schritt die Protonierung der Dreifachbindung, wobei ebenfalls zunächst enge syn-Ionenpaare gebildet werden; sie wurden der Übersichtlichkeit halber in Schema 9 weggelassen.

Das Verhältnis, in dem bei der Addition über Weg A Kation 89 oder über Weg B Kation 90 gebildet wird, hängt vom Substituenten R ab; es gibt ein qualitatives Maß für die relative Stabili-

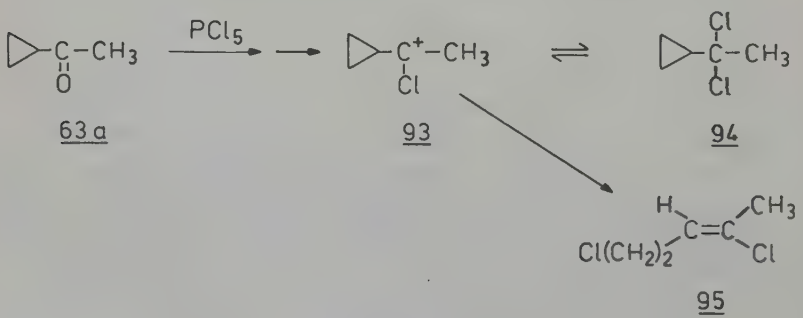
SCHEMA 9



sierung eines Vinylkations durch R und den Cyclopropylrest. So wird für R = CH_3 ausschließlich und für R = Phenyl überwiegend Weg A eingeschlagen, während für R = Anisyl Weg B dominiert.

Das Vinylkation 90 kann nur mit dem Chloridion zu 79 oder mit Wasser zum Keton 81 abreagieren. Demgegenüber stehen dem Cyclopropylvinylkation 89 neben der Ketonbildung (Weg A1) drei Reaktionswege offen, von denen jedoch stets die direkte Substitution (Weg A2) dominiert. Ebenso wie bei der Umsetzung der Arylalkine, wird die Stereochemie der Substitution bestimmt, durch das Ausmaß, in dem aus den zunächst entstandenen engen Ionenpaaren das freie Vinylkation gebildet wird, und dann außerdem durch die Größe der β-Substituenten im Vinylkation (vgl. S. 46).

Das über Weg A2 entstandene 1-Cyclopropyl-1-chloralken (78) kann nach Markovnikov ein weiteres Proton unter Bildung des Chlorcarbeniumions 92 addieren; aus diesem entsteht durch Homoallylumlagerung das Diadditionsprodukt 83. Ein solches Chlorocarbeniumion wurde bereits als Zwischenstufe für die bei der Umsetzung von Cyclopropylmethylketon mit Phosphorpentachlorid in Dichlormethan beobachtete Ringöffnung vorgeschlagen[82].



Über Weg A3 entsteht durch Angriff des Nucleophils am C_2 Atom des Cyclopropanrings die Homoallenylverbindung 82. Ein gleichartiger Mechanismus wurde für die bei der Solvolyse von Cyclopropylvinyltosylaten beobachteten Umlagerungen postuliert[49a, b]. Einem Homoallenylkation, als primären Carbeniumion, dürfte als Zwischenstufe keine reale Bedeutung zukommen.

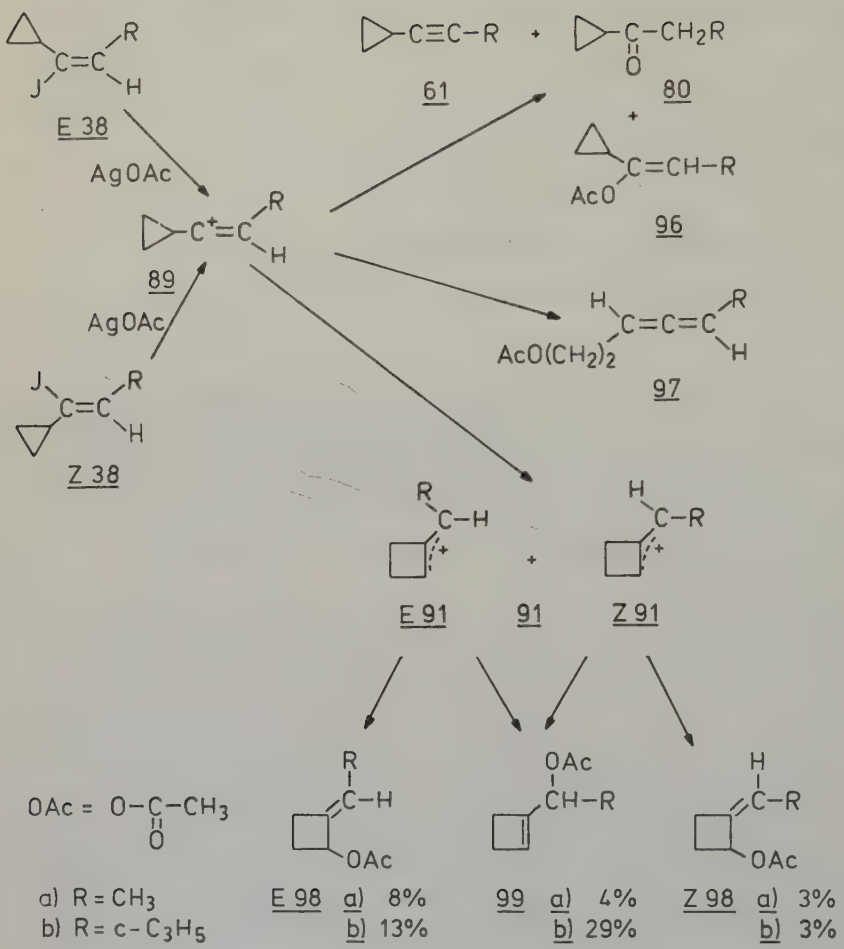
89 82

Produkte, die sich über Weg A4 aus dem Vierringallylkation 91 herleiten, konnten nicht isoliert werden. Sie können auch nicht in wesentlichem Umfang entstanden sein, da neben wenig Polymerisation nur maximal 3% nicht identifizierte Produkte auftraten (Tabelle 1, S. 29).

Damit steht die Produktverteilung bei der Addition an Cyclopropylpropin (61a) und an Dicyclopropylacetylen (61b) im Widerspruch zu den Ergebnissen der Solvolyse der entsprechenden Cyclopropyljodalkene 38a und b, wo die gleiche Vinylkationzwischenstufe durchlaufen werden sollte (Schema 10, S. 50). Hier werden für R = CH_3 15% und für R = $c\text{-}C_3H_5$ 45% Cyclobutylprodukte gefunden[47b]. Auch bei der Solvolyse der 82a entsprechenden Homoallenylverbindung, 6-Jod-2,3-hexadien wird eine ähnliche Produktverteilung wie für 38a beobachtet mit ca. 15% Cyclobutylverbindungen[49c].

Bei der Umsetzung einer Reihe von Jodalkenen der Struktur 38 konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Cyclobutylprodukten

SCHEMA 10



stark zunimmt mit der Fähigkeit des Substituenten R, das Vierringallylkation 91 zu stabilisieren und so die Umlagerung zu erleichtern[47b]. Demnach wären die Produkte einer solchen Umlagerung besonders bei der Addition an die Alkine 61b, d und e,

mit R = c-C_3H_5, Ph und Tol, zu erwarten. In der Tat treten hier in kleiner Menge nicht aufgeklärte Produkte auf, bei denen es sich vielleicht um Cyclobutylverbindungen handeln könnte; es bliebe jedoch die große Diskrepanz in der mengenmäßigen Verteilung im Vergleich zu den Solvolysereaktionen.

Eine befriedigende Erklärung dieser Unterschiede in den Produktverteilungen ergibt sich aus der bereits erwähnten Annahme der Rolle enger Ionenpaare in den Additionsreaktionen. Die Lebensdauer dieser Ionenpaare ist zwar lang genug, um eine Rotation des Kations im Solvenskäfig zu ermöglichen, jedoch nicht so groß, daß eine Einstellung des Gleichgewichts der verschiedenen Carbeniumionzwischenstufen 89 und 91 erfolgen kann. Bei der Addition bringt das Proton das Nucleophil praktisch unmittelbar in Wartestellung vor das Vinylkation mit, so daß der nucleophile Angriff sehr schnell erfolgen kann. Ursache hierfür ist wesentlich die schlechte Solvatation des Protons in Dichlormethan, die eine Trennung von Proton und Anion verhindert.

Demgegenüber muß bei den Solvolysereaktionen nur das große Carbeniumion mit teilweise delokalisierter Ladung solvatisiert werden; außerdem besitzt das Lösungsmittel Essigsäure ein besseres Solvatationsvermögen als Dichlormethan. Hier treten daher nur freie Kationen auf, wie die gleiche Produktverteilung bei der Umsetzung der E und Z Isomeren zeigt. Die Lebensdauer der Zwischenstufe ist lang genug, daß sich das Gleichgewicht der verschiedenen Kationen einstellen kann. Dies gilt auch analog für die Solvolyse der Homoallenylverbindung 6-Jod-2,3-hexadien.

1.5.2. Die Stabilisierung der Vinylkationzwischenstufe durch den Cyclopropylrest

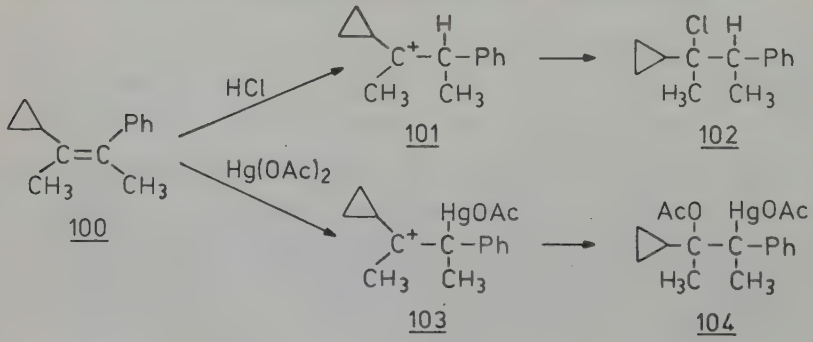
Die relative Stabilisierung eines kationischen Zentrums durch den Phenyl- und den Cyclopropylrest war vor einigen Jahren Gegenstand einer längeren Kontroverse[83].

Während OLAH aufgrund von ^{13}C-NMR Daten stabiler Carbeniumionen die Überlegenheit des Phenylsubstituenten folgerte[84], zeigten von BROWN durchgeführte Solvolysereaktionen[76] eine stärkere Beschleunigung durch den Cyclopropylsubstituenten.

Theoretische Berechnungen und Ionen-Cyclotronresonanz Messungen von HEHRE, TAFT und Mitarbeitern[52] beweisen die höhere Stabilität phenylsubstituierter Carbeniumionen in der Gasphase.

Die selben Autoren betonen jedoch, daß thermodynamische Daten für die Gasphase und aus kinetischen Messungen gewonnene Stabilitätsaussagen für Solvolysereaktionen nicht vergleichbar sind. Sie begründen die größere Stabilität cyclopropylsubstituierter Kationen in Lösung mit der erhöhten Solvatationsenergie dieser kleinen wenig polarisierbaren Kationen.

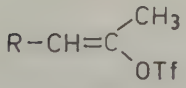
Auch OLAH erhielt bei Reaktionen in Lösung Ergebnisse, die für die bessere Stabilisierung einer positiven Ladung durch den



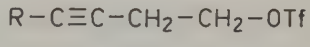
Cyclopropanring sprechen. So entstehen bei der Addition von Chlorwasserstoff und bei der Oxomercurierung des Olefins 100 nur die Produkte 102 bzw. 104[85].

Bei den ungesättigten Vinylkationen ergibt sich eine ähnliche Situation. Auch hier sagen theoretische Berechnungen für die Gasphase eine bessere Stabilisierung durch den Phenylrest voraus[45].

Qualitative Solvolysedaten, wie das Ausmaß der 1,2 Hydridverschiebung bei der Solvolyse der Triflate 105[37b] und die Cyclisierungsrate bei der Umsetzung der Homopropargylverbindungen 106[86], sprechen für die bessere Stabilisierungsfähigkeit des Cyclopropylsubstituenten.



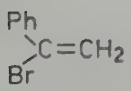
105



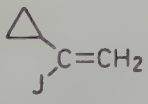
106

Hydridshift:		Umlagerungsrate:	
R = Ph	4 - 6%	R = Ph	41%
R = c-C_3H_5	11 - 17%	R = c-C_3H_5	73%

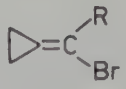
Auch der Vergleich der extrapolierten Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Brom-1-phenylethen (107) und 1-Cyclopropyl-1-jodethen (38c)[87] spricht für die Überlegenheit des Cyclopropylrestes;



107



38c



108

$k_{c\text{-}C_3H_5}/k_{Ph} \approx 500$ $k_{c\text{-}C_3H_5}/k_{Ph} = 41$

ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten der substituierten Cyclopropylidenmethylbromide 108[51].

Für die $HCl/ZnCl_2$ Additionsreaktion wurden in der vorliegenden Arbeit durch die Konkurrenzexperimente relative Geschwindigkeitskonstanten erhalten, die eine Reihenfolge der stabilisierenden Substituenten

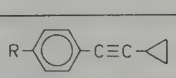
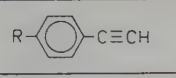
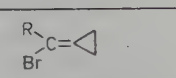
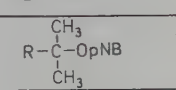
$$4\text{-Cl-Ph} < \text{Ph} < \text{Tol} < \text{c-}C_3H_5 < \text{An}$$

begründen; sie entspricht derjenigen bei der Solvolyse der Bromide 108[51].

Zum Vergleich sind in Tabelle 7 die genauen Zahlen zusammen mit relativen Geschwindigkeitskonstanten anderer Reaktionen über Carbeniumionen zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß sich für alle Reaktionen die gleiche Reihenfolge der Substituenten ergibt. Nur der in der fünften Zeile angegebene Wert für die säurekatalysierte Hydratisierung von Cyclopropylethen erscheint im Vergleich mit den Werten der vierten Zeile zu hoch.

Der sehr große Wert für die Umsetzung von Ferrocenylethin[89] zeigt die außergewöhnliche Stabilisierungskraft dieses Substituenten[90] und macht verständlich, daß Ferrocenylvinylkationen bisher die einzigen durch NMR Spektroskopie beobachteten Vertreter dieser Spezies sind.

TABELLE 7: relative Reaktionsgeschwindigkeiten cyclopropyl- und arylsubstituierter Substrate in Reaktionen über Vinylkationen und gesättigte Carbeniumionen

Reaktion (Bedingungen)	Ph	Tol	c-C_3H_5	An	Bemerkungen	Literatur
R_1-C≡CH / R_2-C≡CH + HCl/$ZnCl_2$/CH_2Cl_2 (23 °)	1	11	137	760		diese Arbeit
 + HCl/$ZnCl_2$/CH_2Cl_2 (23 °)	1	12	32	880		diese Arbeit
 + H_2O/H_2SO_4/HOAc (50 °)	1	15,6		950	Ferrocenyl = 100000[a]	5
R-CH=CH_2 + H_2O/$HClO_4$ (25 °)	1	20		602		8
R-CH=CH_2 + H_2O/H_2SO_4 (25 °)	1		996			88
 Solvolyse in 80% Ethanol (100 °)	1	5	41	240		51
 b) Solvolyse in 90% Aceton (25 °)	1	26	520	3360	c)	76 83

a) erhalten durch Umsetzung von Phenylacetylen und Ferrocenylacetylen mit H_2O/H_2SO_4/C_2H_5OH bei 23 °C 89)

b) OpNB = p-Nitrobenzoat

c) Referenzreaktion zur Definition der Brown σ^+Konstanten

1.5.3. Die Stereochemie der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Alkine

Inzwischen ist in der Literatur allgemein anerkannt, daß bei der Ad_E2 Addition an Alkine die Produktbildung aus der Vinylkationzwischenstufe durch die beiden β-Substituenten sterisch kontrolliert wird. Gleiches gilt auch für die Solvolysereaktion von Vinylderivaten, wo beim Auftreten freier Kationen als Zwischenstufen aus dem E und Z Isomeren jeweils die gleiche Produktzusammensetzung entsteht; die Stereochemie der Produkte wird auch hier durch die relative Größe der β-Substituenten bestimmt.

Eine solche Kontrolle zeigten MELLONI und Mitarbeiter[28)] auch für die $HCl/ZnCl_2$ Addition an Phenylalkine. Wie die in der ersten Zeile von Tabelle 8 aufgeführten Werte zeigen, nimmt der Anteil an E Isomeren mit der Größe des zweiten β-Substituenten zu. Diese Betrachtungsweise bleibt auch gültig, wenn berücksichtigt wird, daß nur ein Teil der Reaktion über freie Ionen läuft und der andere Teil aus dem engen syn-Ionenpaar zum E Additionsprodukt führt (vgl. S. 8, 44 f.). Es ergibt sich allerdings dadurch ein zu hoher Anteil an E Isomeren. Ersichtlich wird dies aus der Umsetzung der deuterierten Grundkörper. Da der Anteil freier Vinylkationen als Zwischenstufe nur von der Stabilisierung des Kations abhängen sollte, kann man für die Reaktion der entsprechenden 2-substituierten Alkine den selben Anteil der einzelnen Reaktionswege annehmen.

Wird nun die Lebensdauer der Vinylkationzwischenstufe durch bessere Stabilisierung verlängert, so sollte die Reaktion immer mehr über freie Kationen verlaufen und der Anteil an E Isomeren

TABELLE 8: Stereochemie der Produkte $\begin{matrix} R_1 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}R_2$

aus der Additionsreaktion $R_1{-}C{\equiv}C{-}R_2 + HCl/ZnCl_2/CH_2Cl_2$

R_1 \ R_2	D	CH_3	C_2H_5	$i\text{-}C_3H_7$	$c\text{-}C_3H_5$	Ph	$t\text{-}C_4H_9$
Ph	70 : 30[a)] 65 : 35[b)]	77 : 23[c)]	80 : 20[a)]	95 : 5[a)]	93 : 7[d)]	100[e)]	100[a)]
Tol		72 : 28			87 : 13	97,5 : 2,5[f)]	
An	57 : 43[g)] 56 : 44[h)]	64 : 36			74 : 26	96,5 : 3,5	>98,5 : 1,5
$c\text{-}C_3H_5$		75 : 25			91 : 9	99,5 : 0,5[d)]	

% Verhältnisse E : Z ± 5 rel. % auf Z Isomeres, wenn nicht anders angegeben

a) Melloni et al. 28), ± 5% b) ohne Katalysator, Melloni et al. 30), ± 5%

c) eigener Wert, Melloni et al. 28) geben 70 : 30 ±5% an, d) vgl. Tabelle 1, S. 29

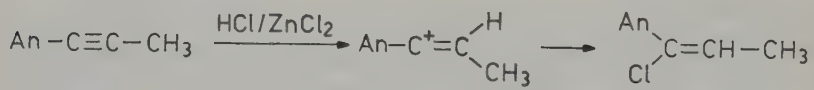
e) Melloni et al. 25), durch eigene Messung bestätigt

f) Addition an 4,4'-Dimethyltolan, das sich sterisch gleich verhalten sollte

g) Umsetzung bei -25 °C

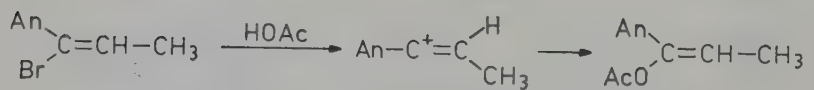
h) Umsetzung ohne Katalysator, Rappoport et al. 17)

der Produkte abnehmen. Tatsächlich zeigt sich beim Vergleich der ersten drei Zeilen in Tabelle 8, wo jeweils gleiche sterische Voraussetzungen gegeben sind, sehr deutlich der erwartete Effekt. Für das am besten stabilisierte Anisylsystem verläuft die Reaktion zu fast 90% über freie Kationen im Gegensatz zu nur 60% beim Phenylsystem, wie die Umsetzung der deuterierten Grundkörper beweist. Aus der Reihe fällt das Cyclopropylsystem, wo trotz besserer Stabilisierung und kleinerem α-Substituenten mehr E Isomere als beim Tolylsystem gefunden werden. Eine Erklärung hierfür steht noch aus; möglicherweise spielen Solvatationseffekte dabei eine Rolle.
Die für die Anisylalkine erhaltenen E/Z Verhältnisse sollten in etwa den wahren Einfluß der sterischen Abschirmung durch die β-Substituenten wiedergeben. Für diese Annahme spricht auch, daß die E/Z Produktverteilung bei der Addition an 1-Anisylpropin derjenigen bei der Solvolyse von E und Z 1-Anisyl-1-brompropen (109) entspricht[91]; hier sollte in beiden Fällen das gleiche freie Vinylkation als Zwischenstufe auftreten.



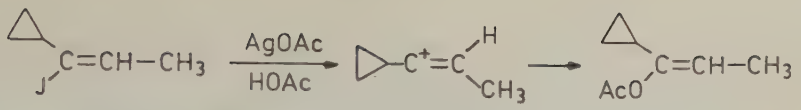
86c 87c 84c

E:Z = 64:36



E u. Z 109 87c 110

E:Z = 66:34



E u. Z 38 a 89 a 96 a

E : Z = 53 : 47±3

Jedoch dürfen solche Verallgemeinerungen nur mit Vorsicht getroffen werden. Die sterische Kontrolle der Produktbildung ist nicht nur von den β-Substituenten, sondern auch von der Größe des α-Substituenten abhängig, wie der Vergleich mit der Acetolyse von 1-Cyclopropyl-1-jodpropen (38 a)[49c] zeigt, die ebenfalls weitgehend über ein freies Vinylkation verläuft.
In diesem Falle wird bei gleichem β-Substituenten der α-Substituent kleiner und dadurch nimmt das Ausmaß der sterischen Kontrolle durch die Methylgruppe stark ab.
Schließlich dürften im Einzelfall außerdem die Größe des angreifenden Nucleophils und auch Solvatationseffekte durch das Lösungsmittel eine Rolle spielen.

Außer der sterischen Kontrolle der Produktbildung findet in gewissem Ausmaß auch eine sterische Kontrolle des ersten Schritts der Ad_E2 Reaktion, nämlich des elektrophilen Angriffs an der Dreifachbindung, statt.
Zum Ausdruck kommt dies bei der Addition an die Arylcyclopropylalkine. Der aus dieser intramolekularen Konkurrenzreaktion erhaltenen Wert $k_{c\text{-}C_3H_5}/k_{Ph}$ = 32 ist etwa viermal niedriger als der Wert von 137 für die intermolekulare Konkurrenz der 1-Alkine und korreliert im Gegensatz zu letzterem nicht mit den anderen bekannten Daten für die Stabilisierung durch den Cyclopropylrest (vgl. Bild 4, S. 43, Tabelle 7, S. 55).
Dies kann nur auf einen sterischen Effekt zurückgeführt werden,

da nach den Erfahrungen aus Solvolysereaktionen über Vinylkationen der elektronische Einfluß der β-Substituenten gering ist[37c]. Der sterische Effekt besteht in der schlechteren Zugangsmöglichkeit des Protons* zum p-Orbital der Dreifachbindung von der Seite des Arylrestes her. Die größere sterische Hinderung durch den Arylrest gegenüber dem Cyclopropylrest zeigt sich in den in Tabelle 8 zusammengestellten Daten, beispielsweise beim Vergleich der Addition an Dicyclopropylacetylen und Cyclopropylphenylacetylen. Dadurch ist der durch elektronische Wechselwirkungen begünstigte Übergangszustand zum 1-Cyclopropyl-2-phenylvinylkation (89 d) sterisch ungünstiger als der infolge der reinen Stabilisierung der Zwischenstufe ungünstigere Übergangszustand zum 2-Cyclopropyl-1-phenylvinylkation (90 d). Die Folge ist eine Nivellierung des $k_{c\text{-}C_3H_5}/k_{Ph}$ Verhältnisses. Noch ausgeprägter tritt der selbe Effekt bei der Konkurrenzreaktion der symmetrischen Alkine auf. Der Angriff auf die Dreifachbindung in symmetrischen Tolanen ist gegenüber demjenigen im Dicyclopropylacetylen gleich doppelt gehindert. Die Hinderung ist so stark, daß bei dieser Reaktion der Cyclopropylrest eine schnellere Reaktion als der Anisylrest bewirkt, im völligen Gegensatz zur rein durch elektronische Effekte kontrollierten intermolekularen Konkurrenzreaktion der 1-Alkine (vgl. Tabelle 5, S. 41).

---

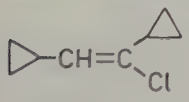
* Der elektrophile Angriff erfolgt genauer gesagt nicht durch ein freies Proton, sondern aus einem engen H^+Cl^- oder $H^+ZnCl_3^-$ Ionenpaar (vgl. S. 44 f.). Dieses ist infolge seiner Größe empfindlicher gegenüber sterischen Effekten, als ein freies Proton es wäre.

1.6. Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine

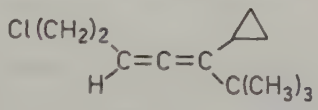
Die Durchführung der Reaktionen erfolgte analog zu den HCl/$ZnCl_2$ Additionen, die in 1.4.1. beschrieben sind (S. 27). Der Verlauf der Reaktionen wurde gaschromatografisch verfolgt; ausgewertet wurde nach der 100% Methode. Dies ergibt zwar weitgehend korrekte Werte für das Verhältnis der t-Butylchlorid-Additionsprodukte untereinander, ein Vergleich dieser mit den ebenfalls entstandenen HCl-Additionsprodukten, ist jedoch mit einem beträchtlichen systematischen Fehler behaftet. (vgl. auch S. 28 f.)

1.6.1. Addition an Dicyclopropylacetylen (61b)

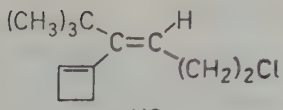
Bei der Umsetzung von 61b mit t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ wurden neben nicht umgesetztem Alkin als Produkte isoliert:



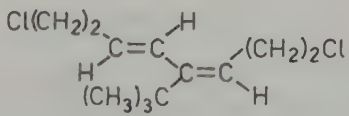
Z,E 78b



111



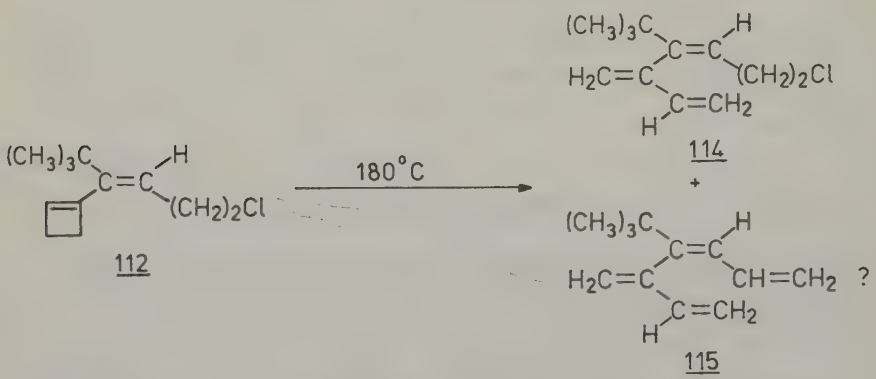
112



113

Alle Verbindungen wurden durch NMR, IR und GC/MS charakterisiert; die Stereochemie von 112 und 113 wurde nicht zugeordnet.

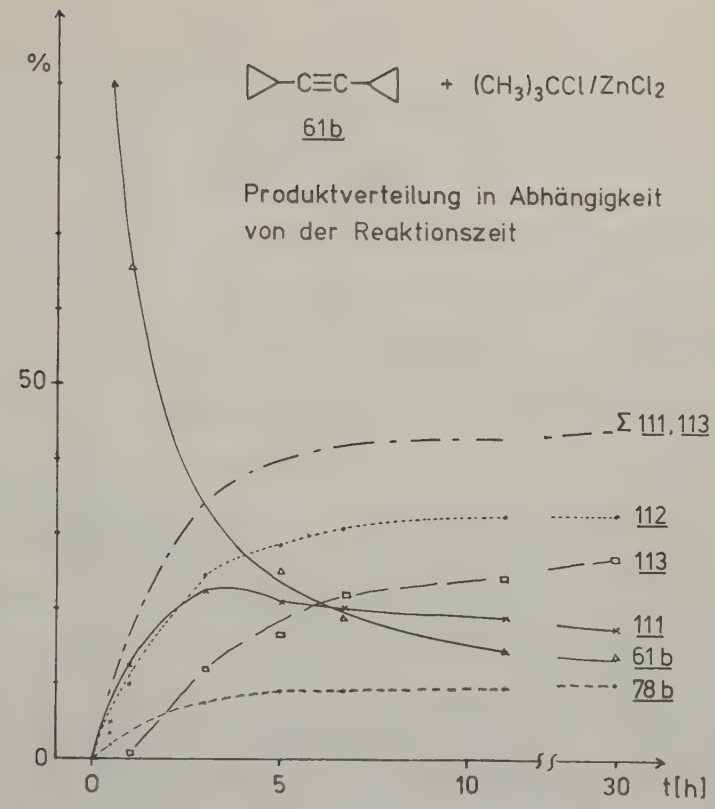
Einen zusätzlichen Strukturbeweis für 112 liefert das Verhalten beim Erhitzen. Hier entsteht in einer thermisch erlaubten konrotatorischen Ringöffnung[92] das offenkettige Isomere 114; außerdem wird ein Elimierungsprodukt erhalten, dem evt. die Struktur 115 zukommt. 114 wurde auch beim Versuch einer destillativen Auftrennung der Additionsprodukte erhalten und hierbei durch präparative Gaschromatografie abgetrennt; den Strukturbeweis liefert das ^{1}H-NMR Spektrum.



78b, 111, 112 und 113 machen 95% der Produkte der Additionsreaktion aus, die restlichen 5% entfallen auf nicht identifizierte Verbindungen. Diese gleichen Produkte entstanden bei allen durchgeführten Reaktionen, nur das Mengenverhältnis untereinander änderte sich. So wird durch Addition bei höherer Temperatur anscheinend mehr 78b erhalten; auch die Beschaffenheit des Katalysators könnte einen Einfluß auf die Produktverteilung haben.

Die Änderung dieser Produktverteilung mit der Reaktionszeit zeigt Bild 5 für ein charakteristisches Beispiel. Wie zu ersehen ist, entstehen 78b, 111 und 112 von Anfang der Reaktion

BILD 5:



an; 113 ist offensichtlich ein Sekundärprodukt aus 111.

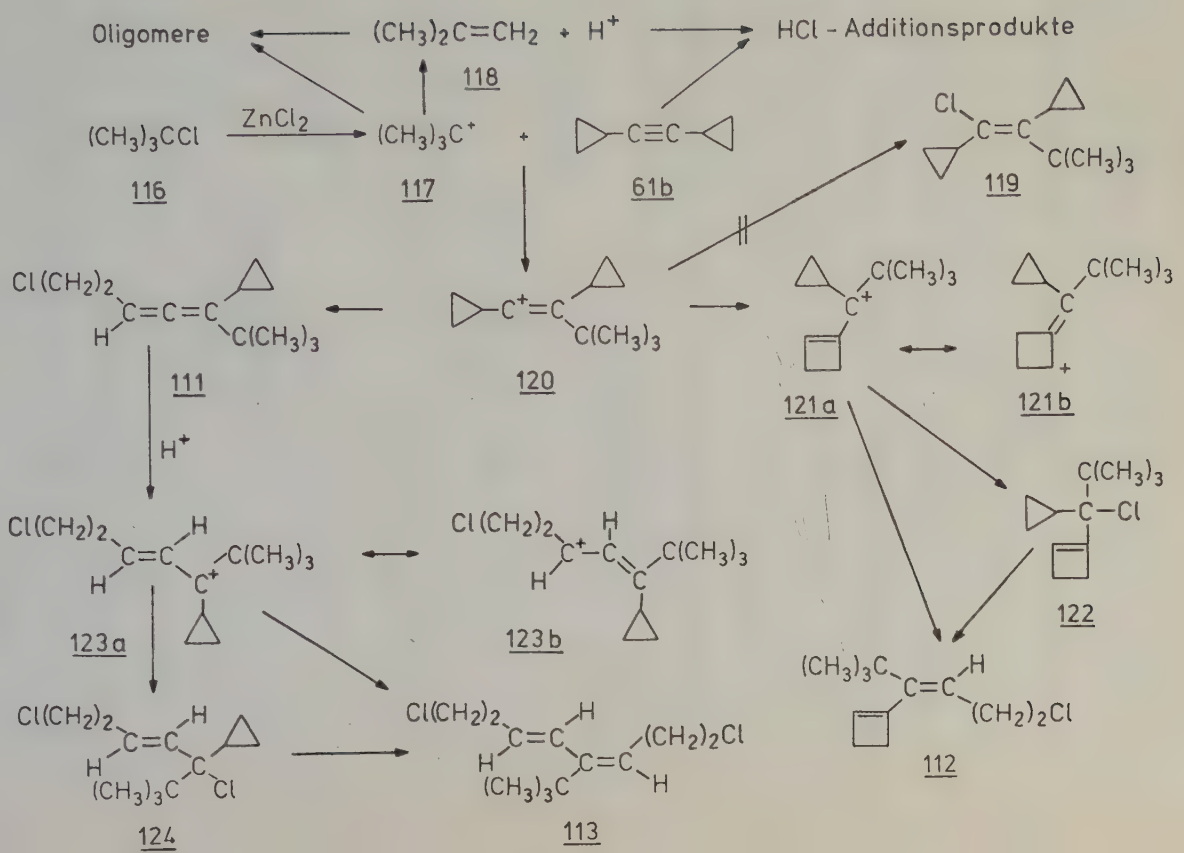
Für die Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Dicyclopropylacetylen (61b) wird ein Ad_E2 Mechanismus vorgeschlagen, in Analogie zu den Resultaten von MELLONI[28] bei der gleichen Umsetzung von Phenylalkinen. Mit der Annahme eines Vinylkations als Zwischenstufe der Reaktion, lassen sich die beobachteten Umlagerungen in Analogie zu bereits bekannten Phänomenen erklären. Die einzelen Wege der Produktbildung zeigt Schema 11.

Zunächst entsteht aus t-Butylchlorid (116) unter der ionisierenden Wirkung des Katalysators das t-Butylkation (117); es kann unter den Reaktionsbedingungen besser solvatisiert werden als ein Proton und sollte daher als freies Kation vorliegen. 117 kann in ein Proton und Isobuten (118) zerfallen (E1 Reaktion); letzteres kann mit weiterem t-Butylchlorid Oligomere, wie z.B. Isookten, bilden. Solche Oligomere wurden bei der Umsetzung von 1-Cyclopropylpropin nachgewiesen (1.6.2.). Der freigesetzte Chlorwasserstoff ist für die Bildung von 78b und die Zweitaddition an 111 verantwortlich.
Das t-Butylkation (117) greift hauptsächlich das Alkin 61b unter Bildung des Vinylkations 120 an. Das aus dieser Zwischenstufe, in Analogie zur $HCl/ZnCl_2$ Addition, zu erwartende direkte Substitutionsprodukt 119 wurde jedoch nicht gefunden.
Es ist auch nicht zu erwarten, daß 119 unter den Reaktionsbedingungen instabil ist und eine thermodynamisch kontrollierte Ringöffnung zu den beobachteten Produkten eingeht, da das analoge HCl Additionsprodukt 78b gegenüber $ZnCl_2$ völlig inert ist. Die Ursache für das Fehlen der direkten Substitution könnte in der starken sterischen Abschirmung des Vinylkation p-Orbitals durch die beiden voluminösen β-Substituenten liegen, die den nucleophilen Angriff am freien Vinylkation* erschwert. Deshalb könnte schneller als die Substitution Bildung von 111 durch nucleophilen Angriff am Cyclopropanring oder Umlagerung von 120 zum mesomeren Allylkation 121 erfolgen.
In diesem dürfte das weitaus größte Gewicht der Grenzstruktur 121a, als tertiärem Cyclopropylcarbinylkation, zukommen.

---

* zum Begriff "freies Vinylkation" vgl. S. 46 Anmerkung

SCHEMA 11

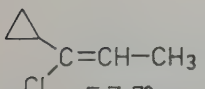

Oligomere
$(CH_3)_2C=CH_2 + H^+$
HCl - Additionsprodukte
118
$ZnCl_2$
$(CH_3)_3CCl$
$(CH_3)_3C^+$
116
117
61b
119
$Cl(CH_2)_2$
$C(CH_3)_3$
111
120
121a
121b
H^+
123a
123b
122
124
113
112

Ob 121a direkt zu 112 umlagert, oder ob zuerst das Chlorid 122 entsteht, kann nicht entschieden werden. Bekannt ist jedoch, daß tertiäre Cyclopropylmethylchloride gegenüber Lewis-Säuren instabil sind, und eine thermodynamisch kontrollierte Homoallylumlagerung eingehen[94].

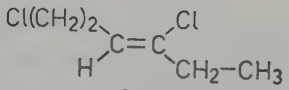
Die Bildung von 113 erfolgt über eine Ad_E2 Addition von Chlorwasserstoff an das Allen 111. Da mit dem Cyclopropylrest ein stabilisierender Substituent für die positive Ladung vorhanden ist, erfolgt der Angriff des Protons am mittleren Allen-Kohlenstoffatom, in Analogie zu den Ergebnissen von Additionsreaktionen an Phenylallene[93]. Es entsteht das Allylkation 123, in dem wiederum der Cyclopropyl-stabilisierten Grenzstruktur das größte Gewicht zukommt. Aus ihr entsteht direkt oder über 124 das Diadditionsprodukt 113.

1.6.2. Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a)

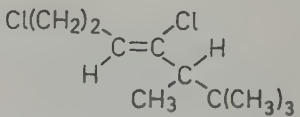
Für die Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an 61a wurden als Produkte nachgewiesen:



E,Z 78a



83a

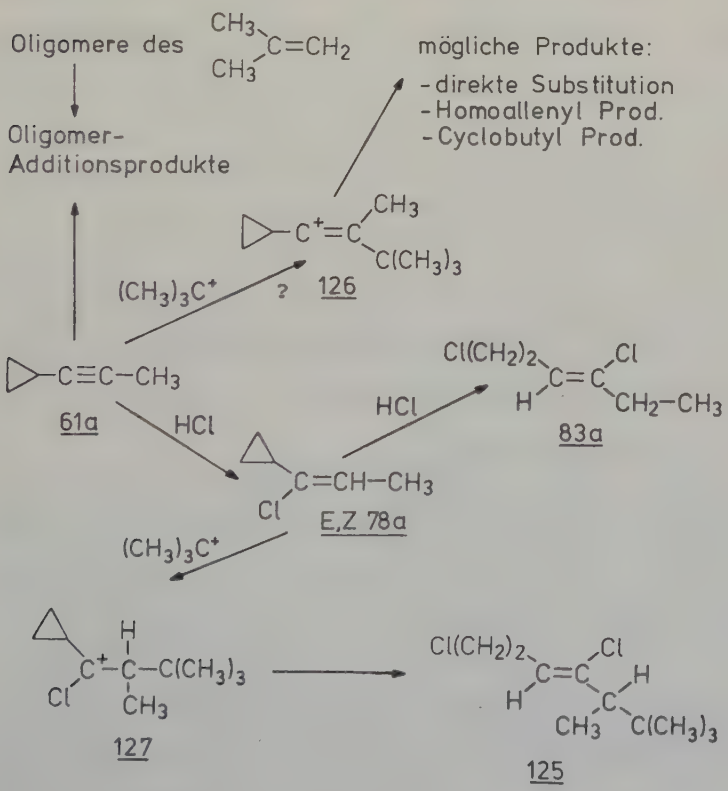


125

78a und 83a wurden durch GC Vergleich mit dem Rohprodukt einer $HCl/ZnCl_2$ Addition an 61a identifiziert, 125 durch präparative Gaschromatografie isoliert und die Struktur durch das ^{1}H-NMR zugeordnet.

Bei der Umsetzung entsteht zunächst 78a, neben einer Vielzahl kleinerer Produkte, die nicht aufgeklärt wurden. Mit fortschreitender Reaktion verschwindet 78a und es entstehen 83a und 125; sie machen zusammen ca. 50% der leichtflüchtigen Produkte aus (ca. 25 - 30% Ausbeute bezogen auf 61a).
Aus dem Rohprodukt konnte durch präparative Gaschromatografie Isookten isoliert werden; daneben liefert das GC/MS Hinweise auf Tri- und Tetramere des Isobutens und auf Additionsprodukte aus solchen Oligomeren, 61a und Chlorwasserstoff.

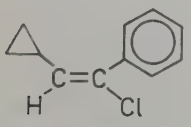
SCHEMA 12



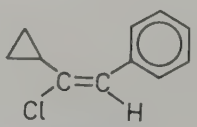
Ein Versuch zur Erklärung der (lückenhaften) Ergebnisse wird in Schema 12 gemacht. Offensichtlich entsteht aus dem t-Butylchlorid in großem Ausmaß Chlorwasserstoff. Dieser führt zum HCl Additionsprodukt 78a und durch Zweitaddition zu 83a. Durch Zweitaddition von t-Butylchlorid an 78a entsteht über das Chlorocarbeniumion 127 durch Homoallylumlagerung 125; die Reaktion erfolgt in Analogie zur Bildung von 83a (vgl. auch S. 47). Das aus dem t-Butylchlorid entstandene Isobuten reagiert mit weiteren t-Butylkationen in einer Ad_E2 Reaktion zu Oligomeren und zu Oligomer-Additionsprodukten an 61a.
Offen bleibt, worum es sich bei der Vielzahl nicht aufgeklärter Produkte handelt. Ungeklärt bleibt auch, ob durch Addition des t-Butylkations an 61a das Vinylkation 126 und dessen Folgeprodukte entstehen. Schließlich bleibt auch die Frage, wieso bei dieser Reaktion die HCl Addition anscheinend gegenüber der von t-Butylchlorid begünstigt ist, ungeklärt.

1.6.3. Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d)

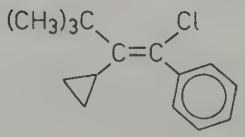
Bei der Addition von t-Butylchlorid $ZnCl_2$ an 61d wurden folgende Produkte nachgewiesen:



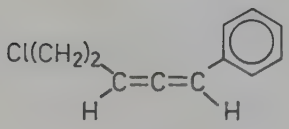
E 79d



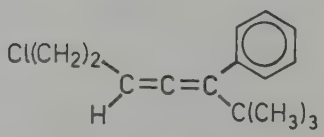
E 78d



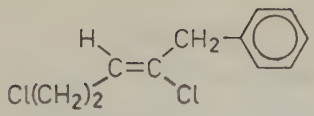
Z128 ?



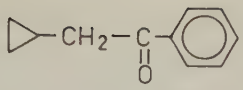
82d



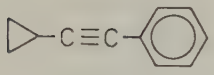
130



83d



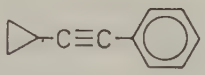
81d



$+(CH_3)_3CCl$

Struktur?

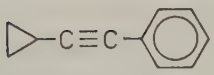
129



$+(CH_3)_3CCl$

Struktur?

131



$+(CH_3)_3CCl$

Struktur?

132

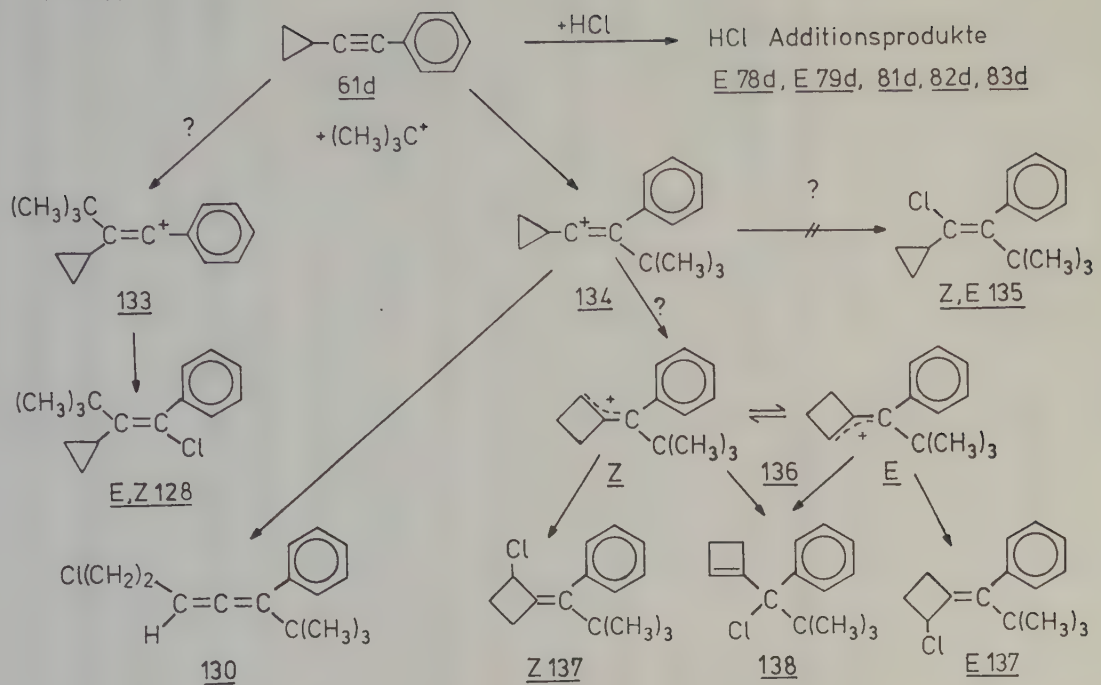
Die HCl Additionsprodukte E 78d, E 79d, 82d, 83d und 81d wurden durch GC Vergleich mit dem Rohprodukt der $HCl/ZnCl_2$ Addition an 61d und durch GC/MS identifiziert; die Zuordnung für 81d ist unsicher. Von den t-Butylchlorid Additionsprodukten konnte nur 130 eindeutig zugeordnet werden; die Zuordnung von Z 128 ist fraglich, Anhaltspunkte für sie waren der Vergleich des ^{1}H-NMR Spektrums mit den Spektren verschiedener HCl Additionsprodukte an Cyclopropylalkine und die Anzeichen, die für seine Entstehung als Sekundärprodukt sprechen. Die Änderung der Produktverteilung mit der Reaktionszeit ist in 2.7.3. tabelliert.

Da die Reaktion nur einmal durchgeführt wurde, sollte mit Interpretationen der Ergebnisse sehr vorsichtig umgegangen werden. Einen Erklärungsversuch in Anlehnung an die Ergebnisse der Addition an Dicyclopropylacetylen (61b) (Schema 11) will Schema 13 geben.

Auch hier soll ein Ad_E2 Mechanismus angenommen werden. Die HCl Additionsprodukte entstehen dann durch E1 Elimierung aus

t-Butylchlorid und Addition des gebildeten HCl an 61d.
Für den Angriff des t-Butylkations an Cyclopropylphenylacetylen (61d) gibt es zwei Möglichkeiten; dabei werden die Vinylkationen 133 oder 134 als Zwischenstufen gebildet. Das Auftreten von 134 wird eindeutig durch das Homoallenyl-Produkt 130 bewiesen. Die aus dem Kation 134 ebenfalls ableitbaren Cyclobutylprodukte 137 und 138 konnten nicht identifiziert werden, jedoch könnte einigen der unbekannten t-Butylchlorid-Additionsprodukten eine solche Struktur zukommen. Das Auftreten von Produkten der Struktur 135 erscheint in Analogie zu Schema 11 als unwahrscheinlich, da im Kation 135 die sterische Hinderung der direkten Substitution noch größer als im Kation 120 sein sollte.
Wird schließlich die Zuordnung für Z 128 als richtig angenommen so könnte 129 das zugehörige E Isomere sein. Dafür spräche die zeitliche Änderung der Mengen beider Produkte im Verlauf der Reaktion, sowie die anscheinende Isomerisierung von 129 zu Z 128 beim Versuch die Verbindung durch präparative Gaschromatografie zu reinigen. Eine Erklärung für die Bevorzugung des Phenyl-stabilisierten Vinylkations 133 gegenüber dem Cyclopropyl-stabilisierten Vinylkation 134 könnte in der sterischen Kontrolle der Additionsrichtung liegen, wie sie sich auch bei der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d) gezeigt hat (S. 60). Hier wurde ein im Vergleich zur Reaktion der 1-Alkine zu niedriges Verhältnis für die Stabilisierung durch den Cyclopropylrest gefunden. Für das sterisch anspruchsvolle t-Butylkation könnte dieser Effekt so

SCHEMA 13


+HCl
HCl Additionsprodukte
E 78d, E 79d, 81d, 82d, 83d
61d
+(CH3)3C+
?
133
134
?
?
Z,E 135
E,Z 128
Z
136
E
130
Z 137
138
E 137

groß sein, daß er zu einer Umkehrung der bevorzugten Additionsrichtung führt. Das Hauptprodukt der Addition wäre dann, bei Kontrolle der Stereochemie durch die β-Substituenten, E 128. Aus diesem könnte durch sauer katalysierte Isomerisierung Z 128 entstehen.

1.7. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Mechanismus der $HCl/ZnCl_2$ Addition an Cyclopropylalkine wurden die Verbindungen 1-Cyclopropylpropin, Dicyclopropylacetylen, Cyclopropylphenylacetylen, Cyclopropyltolylacetylen und Anisylcyclopropylacetylen synthetisiert.
Die Alkine wurden mit Chlorwasserstoff/Zinkchlorid in Dichlormethan umgesetzt und die Reaktionsprodukte isoliert und aufgeklärt. Als Produkte wurden hauptsächlich die direkten Chlorwasserstoff-Additionsprodukte erhalten, nämlich die E und Z-1-Chlor-1-cyclopropylalkene und im Fall der Arylcyclopropylalkine zusätzlich die E und Z-1-Aryl-1-chlor-2-cyclopropylethene. Außerdem tritt Ringöffnung zu Homoallenylchloriden und als Nebenreaktion Bildung von Ketonen durch Wasseraddition sowie Zweitaddition von Chlorwasserstoff unter Homoallylumlagerung auf. Diese Produktverteilung wurde im Sinne eines Ad_E2 Mechanismus mit einem engen Vinylkation-Ionenpaar als Zwischenstufe interpretiert.
Eine Bestätigung dieser Anschauung erbringen Konkurrenzreaktionen mit 1-Arylethinen und Cyclopropylethin unter gleichen Bedingungen. Die Brown $\rho\sigma^+$ Auftragung der hier erhaltenen rela-

tiven Geschwindigkeitskonstanten lieferte einen ρ Wert von -3,8. Dies beweist das Auftreten einer beträchtlichen positiven Partialladung im Übergangszustand der $HCl/ZnCl_2$ Addition und bildet eine weitere Stütze für die Annahme eines Vinylkations als Zwischenstufe der Reaktion. Eine ähnliche Korrelation wurde auch aus der Verteilung der Regioisomeren bei der Addition an die Arylcyclopropylacetylene erhalten.

Für die relative Stabilisierung des Cyclopropanrestes auf ein Vinylkation konnte, ebenfalls durch die Konkurrenzreaktionen, die Reihenfolge der Substituenten $Ph < Tol < c\text{-}C_3H_5 < An$ aufgestellt werden, in Übereinstimmung mit bereits bekannten Daten.

Die Ergebnisse der oben aufgeführten Reaktionen und die Daten aus zusätzlich durchgeführten $HCl/ZnCl_2$ Additionen an eine Reihe von Arylalkinen bestätigen das Konzept der sterischen Kontrolle der Produktbildung aus einer Vinylkationzwischenstufe. Eine Verfeinerung dieser Auffassung ergibt sich bei Berücksichtigung der stabilisierenden Wirkung des α-Substituenten im Vinylkation. Diese bestimmt, wie weitgehend die $HCl/ZnCl_2$ Addition über freie Vinylkationen als Zwischenstufe verläuft.

Für die Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine konnten nur bei der Umsetzung von Dicyclopropylacetylen (61b) eindeutige Ergebnisse erhalten werden (vgl. Schema 11). Das Auftreten von ausschließlich umgelagerten Produkten beweist eindrucksvoll eine Vinylkationzwischenstufe dieser Reaktion und weist auf eine längere Lebensdauer des Kations bei der Umsetzung hin.

2. Experimenteller Teil

2.1. Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Gaschromatografie

Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach GROB, sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID

Duranglas WCOT Kapillarsäulen, Innendurchmesser 0,3 mm, Länge 15 - 30 m. Säulenvorbehandlung mit Kieselsäurekolloid nach SCHULTE[95], Desaktivierung mit Carbowax 20M in einem modifizierten Verfahren nach CRONIN[96], Belegung nach statischer Methode mit 0,2% Trennphase in Chloroform.

Säulen-Trennzahl 0,9 - 1,1/m ($n\text{-}C_{14}$ - $n\text{-}C_{15}$ Alkan)[97]

Verwendete Trennphasen: Carbowax 20M, SGR SE 30, SE 52 und FFAP.

Trägergas N_2 0,3 - 0,4 bar je nach Säulenlänge.

Auswertung durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A, analysenspezifisch programmiert.

Präparative Gaschromatografie

Hewlett-Packard 5722 mit WLD

3 m Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser, Trägermaterial Chromosorb PAW-DMCS 80/100

Trennphasen: Carbowax 20M, Carbowax 20M TPA, Silicon UCC 982 W

Trägergas: 60 ml Helium/min

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Varian MAT 112 A GC/MS System mit den selben oder gleichbe-

legten Kapillarsäulen wie analytische GC

NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz)
wenn nicht anders angegeben 60 MHz Spektrum in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgelistet werden δ-Werte in ppm

^{13}C-NMR: Bruker WP 80, Bruker WH 90
Ermittlung der chemischen Verschiebungen durch Bezug des Lösungsmittelsignals auf Tetramethylsilan

Infrarotspektroskopie

Pye Unicam SP 1000
als Film zwischen NaCl Platten, KBr-Preßling oder in Lösung in 1 mm NaCl Küvette, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

2.2. Synthesen

2.2.1. Einfache Ausgangsverbindungen und Vergleichsproben

Phenylacetylen (59d) und 1-Phenylpropin (54a, 86a) wurden von der Firma EGA bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt (Reinheit, GC 99,5%). Bei der Firma FLUKA wurde Bis-(triphenylphosphin)-palladiumdiacetat gekauft.

Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Cyclopropylcyanid[98], Dicyclopropylketon (63b)[99] und Cyclopropylmethylketon (63a)[100].

Die folgenden Alkine wurden ebenfalls wie in der Literatur angegeben dargestellt: Tolan[101], 3,3-Dimethylbutin (59c)[102]

Cyclopropylacetylen (59b)[103], Tolylacetylen (59e)[104], Anisacetylen (59f)[105] und 4-Chlorphenylacetylen[106]. Sie wurden durch Destillation über eine 1 m Drehbandkolonne oder durch Umkristallisieren auf ⩾ 99,5% aufgereinigt.

Einige Vergleichsproben 1-Aryl-1-chloralkene (84) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Phosphorpentachlorid erhalten[107]; bei dieser Reaktion entsteht vorwiegend das Z Isomere.

Eine authentische Probe 1,2-Dianisylethanon (85f) wurde nach der Vorschrift von WIECHELL[108] hergestellt.

2.2.2. Cyclopropylalkine durch FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL Umlagerung

2.2.2.1. Cyclopropylketone

Versuche, Cyclopropylphenylketon (63d) durch Umsetzung von Cyclopropylcyanid mit Phenylmagnesiumbromid[109] oder durch Friedel-Crafts Acylierung von Benzol mit Cyclopropancarbonsäurechlorid[110] darzustellen, ergaben durch Ringöffnungsprodukte verunreinigtes Keton, das sich auch durch Destillation über eine 1 m Drehbandkolonne nur schwer reinigen ließ. Deshalb wurde in Anlehnung an CONANT und Mitarbeiter[64] die folgende Synthese ausgearbeitet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG Rührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 12,1 g (0,5 Mol) Magnesiumspäne mit 50 ml abs. Ether übergossen und mit 2 ml

von 0,5 Mol Aryl- oder Alkylbromid versetzt. Nach Anspringen der Reaktion wird das restliche Bromid gelöst in 125 ml abs. Ether unter Rühren zugetropft und anschließend 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird im Eisbad abgekühlt und unter Eiskühlung langsam 41,2 g (0,4 Mol) γ-Chlorbutyronitril[111] in 200 ml abs. Ether zugetropft.

Nach 2 - 4 Stunden wird die viskose Mischung auf Eis/Salzsäure gegossen; die organische Phase wird sofort abgetrennt und die Wasserphase noch einmal schnell mit Ether extrahiert. Hierbei bleibt das Reaktionsprodukt, das Hydrochlorid des Imins, in der sauren wässrigen Phase. Diese wird 24 Stunden stehengelassen; dann ist die Hydrolyse des Imins vollständig und das γ-Chlorpropylketon hat sich als dunkles Öl oder Feststoff abgeschieden. Es wird mit Ether aufgenommen, die wässrige Phase noch einmal mit Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Das so erhaltene Keton wird in 50 ml abs. Methanol gelöst und langsam unter Rühren zu einer Lösung von 22,6 g (0,4 Mol) KOH in 300 ml abs. Methanol getropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und dreimal ausgeethert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen bzw. Abdestillieren des Ethers wird das Cyclopropylketon über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert.

Einsetzen der rohen 3-Chlorpropylketone ergibt keine Verschlechterung der Ausbeuten.

4-Chlor-1-phenylbutanon (67d)

$Kp_{70\ Pa\ (0,5\ torr)}$ 105°C Ausbeute 45,2 g (62%)

^{1}H-NMR: 1,91 - 2,35 (m, 2 H, $-CH_2-$)
3,08 (tr, j = 6,5 Hz, 2 H, $CO-CH_2-$)
3,61 (tr, j = 6 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
7,30 - 7,60 (m, 3 H, m und p Aryl H)

IR: 1685 (C=O), 1596 1570 (C=C), 750 (C-Cl)

Cyclopropylphenylketon (63d)

$Kp_{1300\ Pa\ (10\ torr)}$ 115°C Ausbeute 31,5 g (87%)

^{1}H-NMR: 0,70 - 1,31 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
2,40 - 2,83 (m, 1 H, Dreiring CH)
7,30 - 7,55 (m, 3 H, m und p Aryl H)
7,83 - 8,11 (m, 2 H, o Aryl H)

IR: 1665 (C=O), 1597 1577 (C=C), 1042 (Dreiring)

4-Chlor-1-tolylbutanon (67e)

$Kp_{40\ Pa\ (0,3\ torr)}$ 106-108°C Fp 34°C Ausbeute 47,8 g (61%)

^{1}H-NMR: 1,93 - 2,40 (m, 2 H, $-CH_2-$)
2,40 (s, 3 H, Tolyl CH_3)
3,08 (tr, j = 6,5 Hz, 2 H, $CO-CH_2-$)
3,62 (tr, j = 6 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
7,13 7,27 7,78 7,91 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1680 (C=O), 1607 (C=C), 820 (C-Cl)

Cyclopropyltolylketon (63e)

$Kp_{14\ Pa\ (0,1\ torr)}$ 85°C Fp 45-47°C Ausbeute 37,5 g (96%)

^{1}H-NMR: 0,72 - 1,30 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
2,30 - 2,82 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,41 (s, 3 H, Tolyl CH_3)
7,16 7,30 7,84 7,97 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1660 (C=O), 1610 (C=C), 1040 (Dreiring)

1-Anisyl-4-chlorbutanon (67f)

$Kp_{30\ Pa\ (0,2\ torr)}$ 133-135°C Ausbeute 41,6 g (49%)

^{1}H-NMR: 1,92 - 2,38 (m, 2 H, $-CH_2-$)
3,04 (tr, j = 7 Hz, 2 H, $CO-CH_2-$)
3,61 (tr, j = 6 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
3,81 (s, 3 H, Anisyl $O-CH_3$)
6,77 6,93 7,80 7,95 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1675 (C=O), 1600 (C=C), 842 (C-Cl)

Anisylcyclopropylketon (63f)

$Kp_{160\ Pa\ (1,2\ torr)}$ 128-130°C Ausbeute 31,7 g (92%)

^{1}H-NMR: 0,70 - 1,23 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
2,30 - 2,78 (m, 1 H, Dreiring CH)
3,80 (s, 3 H, Anisyl $O-CH_3$)
6,78 6,93 7,84 8,00 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1657 (C=O), 1600 (C=C), 1035 (Dreiring)

6-Chlorhexanon-3 (67h)

$Kp_{1500\ Pa\ (11\ torr)}$ 68-70°C Ausbeute 15 g (28%)

^{1}H-NMR: 1,02 (tr, j = 7 Hz, 3 H, $-CO-C-CH_3$)
1,88 - 2,68 (m, 6 H, 3 CH_2 Gruppen)
3,52 (tr, j = 6 Hz, $-CH_2Cl$)

IR: 1723 (C=O)

1-Cyclopropylpropanon (63h)

Kp 125°C Ausbeute 8,8 g (80%)

^{1}H-NMR: 0,57 - 1,26 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,04 (tr, j = 7,5 Hz, 3 H, $-CH_3$)
1,67 - 2,08 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,55 (q, j = 7,5 Hz, $CO-CH_2-$)

IR: 1702 (C=O)

6-Chlor-2,2-dimethylhexanon-3 (67c)

$Kp_{1,3\ Pa\ (0,01\ torr)}$ 80-82°C Ausbeute 5,8 g (9%)

^{1}H-NMR: 1,16 (s, 9 H, t-Butyl)
1,93 - 2,23 (m, 2 H, $-CH_2-$)
2,53 (tr, j = 6 Hz, 2 H, $CO-CH_2-$)
3,55 (tr, j = 6 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)

IR: 1690 (C=O)

1-Cyclopropyl-2,2-dimethylpropanon (63c)

Kp 144°C Ausbeute 4,3 g (95%)

^{1}H-NMR: 0,77 - 1,34 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,20 (s, 9 H, t-Butyl)
1,56 - 2,13 (m, 1 H, Dreiring CH)

IR: 1687 (C=O), 1061 (Dreiring)

2.2.2.2. Cyclopropylalkine

Allgemeine Arbeitsvorschrift in Anlehnung an KÖBRICH[63]:
Chlormethyltriphenylphosphoniumchlorid wird nach der Vorschrift von KÖBRICH und Mitarbeitern[112] erhalten. Die Ausbeute der ersten Stufe kann auf 100% gesteigert werden, wenn 6 Stunden HCl eingeleitet und über Nacht stehen gelassen wird. Gesamtausbeute über zwei Stufen 80%.

Ein 500 ml Dreihalskoben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Stickstoffeinleitung und Blasenzähler wird im trockenen Stickstoffstrom ausgeheizt. Dann werden 86,6 g (0,25 Mol) Chlormethyltriphenylphosphoniumchlorid, 21,3 g über Natrium destilliertes Piperidin und 150 ml abs. Ether eingefüllt. Unter starkem Rühren und Wasserkühlung werden 0,27 Mol n-Butyllithium (2-molare Lösung in Hexan) innerhalb von zwei Stunden zuge-

tropft. Die gelb-orange Suspension wird noch vier Stunden gerührt und dann 0,2 Mol des Cyclopropylketons gelöst in 50 ml abs. Ether innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird das abgeschiedene Triphenylphosphinoxyd abgesaugt und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Die Filtrate werden zur Entfernung des Piperidins mit 2 N Salzsäure ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen oder Abdestillieren des Solvens wird zur Entfernung des restlichen Triphenylphosphinoxydes im Vakuum destilliert.

Da sich in einigen Fällen restliches Keton auch durch Destillation über eine 1 m Drehbandkolonne nicht vollständig entfernen läßt, wird es durch Säulenchromatografie abgetrennt (1 m Kieselgelsäule, Elutionsmittel Benzin 30/50 oder Dichlormethan). Angegebene Produktmengen sind Ausbeuten nach SC.

In einem 500 ml Dreihalskolben, der im trockenen Stickstoffstrom ausgeheizt wurde, werden zu einer Lösung des Chlorethens in 200 ml abs. THF die 1,2 fache molare Menge n-Butyllithium innerhalb von 90 Minuten zugetropft; dabei wird die Apparatur mit Wasser gekühlt. Es wird noch drei Stunden rühren gelassen und dann 50 ml Wasser zugegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase noch zweimal mit Benzin 30/50 extrahiert. Die Extrakte werden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Solvens wird das Acetylen über eine 1 m Drehbandkolonne fraktioniert.

Hydroxymethyltriphenylphosphoniumchlorid

^{1}H-NMR:	5,43	(s, 2 H, P-CH_2-)
(D_6-DMSO/$CDCl_3$)	7,53 - 7,93	(m, 15 H, Phenyl H)

Chlormethyltriphenylphosphoniumchlorid

^{1}H-NMR:	6,24	(d, j_{P-H} = 6 Hz, 2 H, P-CH_2Cl)
($CDCl_3$)	7,68 - 8,16	(m, 15 H, Phenylgruppen)

1-Chlor-2,2-dicyclopropylethen (64b)

Das Produkt wurde nur durch Destillation über Drehbandkolonne gereinigt.

$Kp_{2000\ Pa\ (15\ torr)}$ 77-78°C Ausbeute 17,2 g (61%)

^{1}H-NMR:	0,3 - 1,2	(m, 8 H, Dreiring CH_2)
	1,2 - 1,7	(m, 1 H, Dreiring CH trans zum Cl)
	1,7 - 2,3	(m, 1 H, Dreiring CH cis zum Cl)
	5,76	(s, 1 H, C=CH)

Dicyclopropylacetylen (61b)

$Kp_{2000\ Pa\ (15\ torr)}$ 52°C Ausbeute 8,4 g (65%)

^{1}H-NMR:	0,4 - 0,7	(m, 8 H, Dreiring CH_2)
	0,7 - 1,3	(m, 2 H, Dreiring CH)
^{13}C-NMR:	0,02	(Dreiring CH)
(CD_2Cl_2)	8,28	(Dreiring CH_2)
	79,00	(Alkin C Atome)

1-Chlor-2-cyclopropyl-2-phenylethen (64d)

$Kp_{40\ Pa\ (0,3\ torr)}$ 65°C Ausbeute 25,2 g (70%)

E/Z Gemisch, Reinheit 92%

^{1}H-NMR:	0,33 - 0,97	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
	1,14 - 2,25	(m, 1 H, Dreiring CH)
	6,04	(s, 1 H, C=CH)
	7,17 7,25	(2s, zusammen 5 H, cis u. trans Phenyl)

IR: 1598 (C=C), 1028 (Dreiring)

Ein Isomeres konnte bei der SC rein abgetrennt werden; die Stereochemie wurde nicht zugeordnet.

^{1}H-NMR: 0,40 - 0,85 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,40 - 1,87 (m, 1 H, Dreiring CH)
6,03 (s, 1 H, C=CH)
7,24 (breites s, 5 H, Phenyl H)

IR: 1598 (C=C), 1029 (Dreiring)

Cyclopropylphenylacetylen (61d)

$Kp_{2000\ Pa\ (15\ torr)}$ 114-115°C Ausbeute 11,0 g (61%)

^{1}H-NMR: 0,75 - 0,99 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,14 - 1,67 (m, 1 H, Dreiring CH)
7,12 - 7,40 (breites s, 5 H, Phenyl H)

IR: 2250 (Dreifachbindung), 1610 (C=C), 1037 (Dreiring)

1-Chlor-2-cyclopropyl-2-tolylethen (64e)

$Kp_{7\ Pa\ (0,05\ torr)}$ 58°C Ausbeute 23,6 g (62%)

E/Z Gemisch, Reinheit 94%

^{1}H-NMR: 0,32 - 1,00 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,20 - 2,18 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,36 (s, 3 H, Tolyl CH_3)
6,02 (s, 1 H, C=CH)
7,02 7,11 (2 breite s, zusammen 4 H, Aryl H)

IR: 1610 (C=C), 1030 (Dreiring)

Cyclopropyltolylacetylen (61e)

$Kp_{930\ Pa\ (7\ torr)}$ 109-110°C Ausbeute 14,1 g (78%)

^{1}H-NMR: 0,70 - 0,92 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,24 - 1,65 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,33 (s, 3 H, Tolyl CH_3)
6,95 7,08 7,17 7,31 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 2239 (Dreifachbindung), 1610 (C=C), 1031 (Dreiring)

2-Anisyl-1-chlor-2-cyclopropylethen (64f)

$Kp_{7\ Pa\ (0,05\ torr)}$ 86°C Ausbeute 29,0 g (69%)

E/Z Gemisch, Reinheit 92%

^{1}H-NMR: 0,24 - 0,94 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,08 - 2,20 (m, 1 H, Dreiring CH) ($-OCH_3$
3,75 3,77 (2 s, zusammen 3 H, cis u. trans An
6,03 (breites s, 1 H, C=CH)
6,67 - 7,33 (m, 4 H, Aryl H)

IR: 1610 (C=C), 1041 (Dreiring)

Ein Isomeres konnte bei der SC in 90% Reinheit abgetrennt werden; die Stereochemie wurde nicht zugeordnet.

^{1}H-NMR: 0,30 - 0,84 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,37 - 1,85 (m, 1 H, Dreiring CH)
3,75 (s, 3 H, Anisyl O-CH_3)
6,01 (d, j = 1,5 Hz, 1 H, C=CH)
6,72 6,87 7,14 7,30(AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1609 (C=C), 1041 (Dreiring)

Anisylcyclopropylacetylen (61f)

$Kp_{800\ Pa\ (6\ torr)}$ 132-133°C Ausbeute 18 g (82%)

^{1}H-NMR: 0,67 - 0,92 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,23 - 1,68 (m, 1 H, Dreiring CH)
3,80 (s, 3 H, Anisyl O-CH_3)
6,68 6,92 7,32 7,47(AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 2245 (Dreifachbindung), 1610 (C=C), 1038 (Dreiring)

1-Chlor-2-cyclopropyl-2-methylethen (64a)

64a wurde nur durch Destillation über Drehbandkolonne gereinigt

Kp 128-130°C Ausbeute 13,3 g (58%)

^{1}H-NMR: 0,39 - 0,80 (m, 4 H, Dreiring CH_2) (trans CH_3
1,42 1,66 (2 d, j = 2 Hz, zusammen 3 H, cis u.

1,23 - 1,60 (2 m, zusammen 1 H, Dreiring CH
1,85 - 2,30 cis und trans zum Cl)
5,78 - 5,88 (m, 1 H, C=CH)

IR: 1630 (C=C), 1030 (Dreiring)

1-Cyclopropylpropin (61a)

Nach Umlagerung und Aufarbeitung wurde die gesamte Lösung über eine 1 m Drehbandkolonne fraktioniert. Nach Abdestillieren des Solvens zeigt ein ^{1}H-NMR des Rohprodukts, daß zu einem großen Teil Kupplung von 64a mit n-Butyllithium eingetreten ist. Die anschließende Fraktionierung brachte 61a nur in 87% Reinheit, Ausbeute 2,6 g (20 %), Ausbeutebestimmung im Rohprodukt durch GC 24%.
Siedepunkt und Spektren sind in 2.2.4. aufgeführt.

2.2.3. Syntheseversuche für 1-Cyclopropyl-3,3-dimethylbutin (61c)

Zur Darstellung von 61c nach der Vorschrift in 2.2.2.2. wurde versucht, 1-Cyclopropyl-2,2-dimethylpropanon (63c) nach der Vorschrift von BUNCE[113)] durch Methylierung von Cyclopropylmethylketon (63a) zu synthetisieren. Erhalten wurde ein Gemisch aus 63c und 2,2-Dimethyl-1-(1-methylcyclopropyl)propanon. Durch Destillation über eine FISCHER Spaltrohrkolonne wurde letzteres rein und 63c in 85% Reinheit mit ca. 30% Ausbeute erhalten. Auf eine WITTIG Chlorolefinierung von 63c wurde wegen der geringen Reinheit des Präparats verzichtet.

2,2-Dimethyl-1-(1-methylcyclopropyl)propanon
Kp 152-156°C Ausbeute ca 40%

^{1}H-NMR:	0,33 - 0,49	(2 m, jeweils 2 H, Dreiring H cis
	0,92 - 1,11	und trans zur CH_3 Gruppe)
	1,20	(s, 9 H, t-Butyl)
	1,47	(s, 3 H, CH_3)
^{13}C-NMR:	15,98	(Dreiring CH_2)
($CDCl_3$)	21,90	(Dreiring C quartär)
	24,80	(t-Butyl C quartär)
	26,90	(t-Butyl CH_3)
	43,97	(CH_3 am Dreiring)
	211,12	(C=O)

IR: 1672 (C=O), 1055 (Dreiring)

In einem zweiten Syntheseversuch wurde 0,1 Mol 1-Brom-3-chlorpropan zu der doppelten molaren Menge 3,3-Dimethylbutinlithium gegeben; die Umsetzung erfolgte nach der Vorschrift in 2.2.4. Mit dieser Methode war in einem Vorversuch aus 1-Brom-3-chlorpropan und Phenylacetylenlithium im Molverhältnis 1:1 direkt 20% Cyclopropylphenylacetylen erhalten worden, anscheinend infolge Cyclisierung des zunächst gebildeten 5-Chlor-1-phenylpentin durch restliches Lithiumacetylid.

Das Produkt enthielt jedoch nach GC nur 2% des gewünschten Alkins neben 15% 7-Chlor-2,2-dimethylheptin-3 und als Hauptbestandteil 2,2,10,10-Tetramethylundecadiin-3,8. Letzteres konnte durch Fraktionierung rein erhalten werden.

$Kp_{2100\ Pa\ (16\ torr)}$ 107-110°C Ausbeute 37%

^{1}H-NMR:	1,21	(s, 18 H, t-Butyl)
	1,63	(q, j = 6 Hz, 2 H, -C-CH_2-C-)
	2,16	(tr, j = 6 Hz, 4 H, Propargyl CH_2)

IR: keine Dreifachbindungsschwingung erkennbar

Ein dritter Syntheseversuch erfolgte durch Alkylierung von 3,3-Dimethylbutin (59c) mit 1-Brom-3-chlorpropan in Anlehnung an eine Vorschrift von SONNETT[114] und anschließende Ringschlußreaktion wie bei KÖBRICH[61] beschrieben.

7-Chlor-2,2-dimethylheptin-3 (60c)

16,4 g (0,2 Mol) 3,3-Dimethylbutin werden in 100 ml abs. THF vorgelegt und bei -30°C 0,22 Mol n-Butyllithium (2 m Lösung in Hexan) zugetropft. Die Lösung des Acetylids wird in einen Tropftrichter umgefüllt und bei -20°C zu einer Lösung von 31,5 g (0,2 Mol) 1-Brom-3-chlorpropan in 200 ml THF/HMPT (50:50) getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf viel Wasser gegeben, die Phasen getrennt und noch dreimal mit Benzin 30/50 extrahiert. Die Extrakte werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand fraktioniert.

$Kp_{2000\ Pa\ (15\ torr)}$ 68-71°C Ausbeute 14,0 g (45%)

^{1}H-NMR: 1,15 (s, 9 H, t-Butyl)
1,74 - 2,44 (m, 4 H, $-CH_2-CH_2-C-Cl$)
3,57 (tr, j = 7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)

IR: 2203 (Dreifachbindung)

1-Cyclopropyl-3,3-dimethylbutin (61c)

Zu 6,57 g (0,09 Mol) Diäthylamin (über Calciumhydrid destilliert) in 70 ml abs. THF werden bei -25°C 0,1 Mol n-Butyllithium zugetropft. Nach 30 Minuten werden bei -70°C 14 g 60c zugegeben. Die Lösung wird drei Stunden bei -30°C und fünf Tage im Kühlschrank stehengelassen und dann aufgearbeitet.

Das GC des Rohprodukts zeigt über 60% Ausgangsstoff neben 61c und einem weiterem Produkt an. Auch durch Destillation über eine 1 m Drehbandkolonne konnte 61c nicht rein gewonnen werden; nur eine kleine Fraktion wurde auf 90% angereichert.

$Kp_{4700\ Pa\ (35\ torr)}$ $51^{\circ}C$

^{1}H-NMR: 0,45 - 0,73 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,13 (s, 9 H, t-Butyl)
1,61 - 1,87 (m, 1 H, Dreiring CH)

IR: 2215 (Dreifachbindung), 1026 (Dreiring)

Als Verunreinigung ist wahrscheinlich 6,6-Dimethylhepten-2-in-4 enthalten; sein Anteil erreicht in der ersten Destillationsfraktion 70%. Strukturzuordnung über

^{1}H-NMR: 1,27 (s, 9 H, t-Butyl)
1,82 (d, j = 6 Hz, 3 H, $-C{\equiv}C-CH_3$)
5,23 - 6,07 (m, 2 H, $-C{=}CH-$)

2.2.4. 1-Substituierte Propine durch Methylierung von 1-Alkinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
Zu 0,2 Mol 1-Alkin in 150 ml abs. THF werden bei $-30^{\circ}C$ innerhalb von zwei Stunden 0,22 Mol n-Butyllithium unter Rühren und Stickstoffbegasung zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel zu etwa 60% im Vakuum abgezogen. Dann werden 150 ml abs. HMPT zugegeben; die Lösung kann sich dabei braun verfärben. Anschließend werden unter Eiskühlung 28,4 g (0,2 Mol) Methyljodid, gelöst in 50 ml abs. THF, so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über $20^{\circ}C$ steigt. Nach drei Stunden Rühren wird die Reaktionslösung auf viel Wasser gegeben. Die wässrige Lösung wird dreimal mit Dichlor-

methan ausgeschüttelt, die Extrakte mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens wird über eine 1 m Drehbandkolonne fraktioniert.

1-Cyclopropylpropin (61a)

Die gesamte Dichlormethanlösung wurde über eine FISCHER Spaltrohrkolonne mit Cyclooctan als Sumpfzusatz destilliert.

Kp 95-97°C Ausbeute 11,6 g (73%)

^{1}H-NMR: 0,4 - 0,7 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
0,7 - 1,3 (m, 1 H, Dreiring CH)
1,72 (d, j = 2 Hz, 3 H, $-CH_3$)

IR: 2240 (Dreifachbindung), 1037 (Dreiring)

1-Tolylpropin (54b, 86b)

$Kp_{1850\ Pa\ (14\ torr)}$ 112°C Ausbeute 12,5 g (48%)

^{1}H-NMR: 2,01 (s, 3 H, Propargyl $-CH_3$)
2,30 (s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
6,91 7,05 7,16 7,30 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 2263 (Dreifachbindung), 1523 (C=C)

1-Anisylpropin (54c, 86c)

$Kp_{2100\ Pa\ (16\ torr)}$ 124°C Ausbeute 13,0 g (45%)

^{1}H-NMR: 2,00 (s, 3 H, Propargyl $-CH_3$)
3,71 (s, 3 H, Anisyl $-CH_3$)
6,62 6,78 7,17 7,32 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1602 (C=C)
Dreifachbindungsschwingung nicht klar erkennbar

2.2.5. Tolane durch CASTRO-STEPHENS Reaktion

Kupferarylacetylide wurden nach der AAV von CASTRO[114] hergestellt. Umgesetzt wurden Phenylacetylen, Tolylacetylen und Anisacetylen; Ausbeuten jeweils ca. 95%. Alle Acetylide sind kanariengelbe Pulver, die sich bei längerem Stehen grünlich verfärben.

Die Kupplungsreaktion wurde in Anlehnung an die Vorschrift von CASTRO und STEPHENS[65] durchgeführt:

60 mMol Arylacetylenkupfer und 60 mMol Jodaromat werden in 100 ml abs. Pyridin gegeben und unter Rühren über Nacht auf 110°C erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich alles Kupferacetylid gelöst hat. Zur Aufarbeitung wird auf 400 ml verdünnte Ammoniaklösung gegossen und die tiefblaue wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert; der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß kein Kupfer(I)jodid ausfällt. Die organischen Phasen werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die rohen Tolane in 95 - 99% Ausbeute erhalten. Sie können durch Umkristallisieren aus Methanol oder Ethanol gereinigt werden.

4-Methyltolan (72a)

Fp 76-77°C		(Kupplung mit 4-Jodtoluol)
^{1}H-NMR:	2,36	(s, 3 H, Tolyl CH_3)
	6,97 7,11	(Teil eines AA'BB' Musters, 2 H, Tolyl)
	7,15 - 7,46	(m, 7 H, restliche Aryl H)

4-Methoxytolan (72b, 86d)

Fp 57°C (Kupplung mit 4-Jodanisol)

^{1}H-NMR: 3,78 (s, 3 H, Anisyl -OCH_3) (Anisyl H
6,70 6,86 (Teil eines AA'BB' Musters, 2 H,
7,17 - 7,47 (m, 7 H, restliche Aryl H)

IR: 2202 (Dreifachbindung), 1600 1589 (C=C)

4,4'-Dimethyltolan (72c, 86e)

Fp 134-135°C

^{1}H-NMR: 2,36 (s, 6 H, Tolyl -CH_3)
6,99 7,15 7,30 7,47 (AA'BB', 8 H, Aryl H)

4,4'-Dimethoxytolan (72d, 86f)

Fp 145-146°C

^{1}H-NMR: 3,78 (s, 6 H, Anisyl -OCH_3)
6,73 6,89 7,32 7,48 (AA'BB', 8 H, Aryl H)

IR: 1603 (C=C)

2.2.6. Darstellung von 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (73, 86g)

2.2.6.1. Synthese aus 1-Anisyl-3,3-dimethylbutanon (76)

76 wurde nach der AAV im Organikum[116] dargestellt (Ansatz 0,6 Mol).

$Kp_{13\ Pa\ (0,1\ torr)}$ 86-88°C Ausbeute 61,1 g (50%)

^{1}H-NMR: 1,03 (s, 9 H, t-Butyl)
2,72 (s, 2 H, CO-CH_2-)
3,82 (s, 3 H, Anisyl -OCH_3)
6,76 6,90 7,80 7,94 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

1-Anisyl-1-chlor-3,3-dimethylbuten (77, 84g)

61,1 g (0,3 Mol) 1-Anisyl-3,3-dimethylbutanon (76, 85g) werden mit 69 g (0,33 Mol) Phosphorpentachlorid zusammengegeben. Die Mischung erwärmt sich stark unter heftiger HCl Entwicklung. Dann wird sieben Stunden auf 135°C erhitzt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen und schnell mit Dichlormethan zweimal extrahiert. Die organische Phase wird entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.
Bei der Reaktion entsteht überwiegend das Z Isomere.

$Kp_{5\ Pa\ (0,04\ torr)}$ 82-88°C Ausbeute ca. 70%
Reinheit je nach Probe 60 - 80% Z 77 (Gehalt an E 77 ca. 3%)

^{1}H-NMR: 1,27 (s, 9 H, t-Butyl)
3,67 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
5,90 (s, 1 H, C=CH)
6,60 6,75 7,30 7,44 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

Die Reaktion ist sehr kritisch gegenüber der richtigen Wahl der Bedingungen. Wird zu kurz oder bei zu niedriger Temperatur umgesetzt, dann reagiert nicht alles Keton ab. Bei zu langer Reaktionszeit oder Überhitzung färbt sich die Lösung violett unter Polymerisation. Als Nebenprodukte entstehen zwei Verbindungen, für die das GC/MS ein Molekulargewicht von 258 und zwei Chloratome anzeigt. Offensichtlich wird das zuerst entstandene 77 durch Chlor aus noch nicht reagiertem PCl_5[117] radikalisch substituiert.
Durch Eliminierung des 77 enthaltenden Produktgemisches mit Kalium-t-butanolat/DMSO (12 Stunden bei 100°C) kann 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (73, 86g) in einer GC Ausbeute von ca. 60%

erhalten und durch Destillation über Drehbandkolonne abgetrennt werden. Das so gewonnene Produkt besitzt jedoch nur eine mäßige Reinheit.

2.2.6.2. Synthese durch Kupplung von 4-Jodanisol mit 3,3-Dimethylbutin (59c)

Wegen der Umständlichkeit der oben beschriebenen Reaktionsfolge, der unbefriedigenden Ausbeute und geringen Reinheit des Produkts wurde beabsichtigt 73 durch CASTRO-STEPHENS Reaktion zu synthetisieren.
Jedoch konnte das dazu notwendige 3,3-Dimethylbutinkupfer sowohl nach der AAV von CASTRO[115] als auch nach der modifizierten Vorschrift von HOUSE[118] nur in sehr geringer Ausbeute (5 - 10%) erhalten werden. Auf eine Kupplung wurde daher verzichtet.
Mehrere Versuche einer durch Bis-(triphenylphosphin)-palladiumdiacetat katalysierten Kupplung von 4-Jodanisol mit 3,3-Dimethylbutin (59c) nach der Vorschrift von HECK[119] brachten keinen Erfolg.
Erst die Durchführung dieser Reaktion nach der Methode von CASSAR[66] führte zum Ziel.

1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (73, 86g)
4,68 g (20 mMol) 4-Jodanisol, 2,46 g (30 mMol) 3,3-Dimethylbutin (59c), 1,35 g (25 mMol) Natriummethanolat und 0,3 g (0,4 mMol) Bis-(triphenylphoshin)-palladiumdiacetat werden in 50 ml DMF drei Stunden auf 50°C erhitzt; dann ist gaschromatografisch kein 4-Jodanisol mehr nachweisbar. Nach Aufarbeitung

werden 3,5 g Rohprodukt als dunkles Öl erhalten (Rohausbeute 93%). Die Ausbeuten mehrerer Ansätze wurden über eine 1 m Drehbandkolonne destilliert.

$Kp_{670\ Pa\ (5\ torr)}$ $116^{o}C$

^{1}H-NMR: 1,29 (s, 9 H, t-Butyl)
3,75 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
6,63 6,78 7,15 7,30 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1616 (C=C)
Dreifachbindungsschwingung nicht klar erkennbar

2.3. $HCl/ZnCl_2$ Additionsreaktionen

2.3.1. Durchführung der Reaktionen

Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan p.A. und als Katalysator trockenes Zinkchlorid p.A., beides von der Fa. MERCK, verwendet. Der Katalysator wurde in verschlossener Flasche im Exsikkator aufbewahrt.

Eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Dichlormethan wurde durch zweistündiges Einleiten des Gases unter Eiskühlung erhalten; die Lösung wurde im verschlossenen Gefäß im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Zur Gehaltsbestimmung wurden 5 ml entnommen, mit 50 ml abs. Methanol versetzt und mit 0,2 N NaOH gegen Methylrot titriert.

Die für die Additionsreaktionen verwendeten Alkine besaßen eine Reinheit $\geqslant$ 99,5% (bestimmt durch Kapillar-GC). Alle Umsetzungen wurden mindestens zweimal durchgeführt; zur Reproduzierbarkeit der Reaktionen vgl. S. 28.

Zur Durchführung der Reaktion wurden 10 mMol Alkin und die Standardsubstanz eingewogen, in einer abgemessenen Menge Dichlormethan gelöst und die gaschromatografische Eichanalyse durchgeführt. Als Standard wurden geeignete n-Alkane verwendet; alle benutzten Glasgeräte wurden bei 110°C getrocknet. Dann wurden in eine trockene Feststoffbirne ca. 1 mMol Zinkchlorid gegeben und die Birne sofort verschlossen. Durch mehrmaliges Entfernen kleiner Katalysatormengen wurden ca. 150 mg eingewogen. Der Katalysator wurde zur Reaktionslösung gegeben und die verschlossene Birne zurückgewogen; auf diese Weise wurden 136±4 mg (1,00±0,03 mMol) Zinkchlorid eingesetzt. Gleich nach der Katalysatorzugabe wurden 8 - 12 (in den meisten Fällen 9) mMol Chlorwasserstoff in Methylenchlorid mit einer Pipette zugegeben. Das Solvens wurde so abgemessen, daß die Alkinkonzentration bei allen Umsetzungen 0,2 Mol/l betrug.
Der Verlauf der Umsetzung und die Produktbildung wurden durch Kapillar-GC verfolgt, der Reaktionsumsatz mit Hilfe des inneren Standards bestimmt. Bei einigen Umsetzungen wurden mehrmals 3 ml der Reaktionslösung entnommen, das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch ^{1}H-NMR analysiert. Die im folgenden angegebenen Umsätze zu bestimmten Reaktionszeiten sollen als qualitativer Anhaltspunkt dienen; die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei Wiederholung der gleichen Umsetzung mit der Katalysatorbeschaffenheit schwanken.
Nach Beendigung der Additionsreaktion wurde meist noch einige Stunden rühren gelassen, um die Stabilität der Produktzusammensetzung gegenüber dem Katalysator zu prüfen; teilweise wurden zu diesem Zweck zusätzlich 2 mMol HCl im Überschuß zu-

gegeben. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert und das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt. Bei einigen Umsetzungen wurde der Rückstand zur Abtrennung polymerer Bestandteile über eine kurze Kieselgelsäule mit Benzin 30/50 als Eluens filtriert.
Die Isolierung der Produkte erfolgte durch präparative Gaschromatografie und durch Säulenchromatografie (Standardbedingungen: 70 - 100 cm Kieselgelsäule, Innendurchmesser 3 cm, Elutionsmittel: Benzin 30/50).

2.3.2. Produkte der Additionsreaktionen

2.3.2.1. Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a)

Nach 10 Min. 100% Umsatz, Produktverteilung über 3h konstant, bei Säureüberschuß entsteht mehr 83a. Dichlormethan abdestilliert, alle Produkte durch PGC isoliert (10% Carbowax 20M TPA, 140°C). Ein unbekanntes Produkt, GC/MS: M^+ = 152, 2 Cl.
Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare.

Z 1-Chlor-1-cyclopropylpropen (Z 78a)

^{1}H-NMR:	0,57 - 0,73	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
	1,46 - 1,89	(m, 1 H, Dreiring CH)
	1,74	(d, j = 7 Hz, 3 H, $-CH_3$)
	5,62	(q, j = 7 Hz, 1 H, C=CH)
		(90 MHz Sp. ($CDCl_3$) $j_{allyl.}$ = 0,8 Hz)

IR: 1655 (C=C), 1031 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 116 (67, M^+, 1 Cl), 81 (100), 79 (36), 101 (33, 1 Cl), 53 (32), 65 (22)

E 1-Chlor-1-cyclopropylpropen (E 78a)

^{1}H-NMR:	0,61 - 0,87	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
	1,63 - 2,05	(m, 1 H, Dreiring CH)
	1,76	(d, j = 7 Hz, 3 H, $-CH_3$)
	5,70	(d, j = 7 Hz, 1 H, C=CH)
		(90 MHz Sp. ($CDCl_3$) $j_{allyl.}$ = 0,4 Hz)
IR:	1645 (C=C), 1029 (Dreiring)	
GC/MS:	m/e =	116 (80, M^+, 1 Cl), 81 (100), 79 (34), 101 (33, 1 Cl), 53 (29), 65 (21)

1-Cyclopropylpropanon (80a, 63h)

^{1}H-NMR:	0,76 - 1,09	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
90 MHz	1,06	(tr, j = 7,3 Hz, 3 H, $-CH_3$)
($CDCl_3$)	1,70 - 1,96	(m, 1 H, Dreiring CH)
	2,56	(q, j = 7,3 Hz, 2 H, $CO-CH_2-$)
IR:	1695 (C=O), Lösung in $CDCl_3$	
GC/MS	m/e =	98 (33, M^+), 69 (100), 41 (16), 57 (11)

6-Chlorhexadien-2,3 (82a)

^{1}H-NMR:	1,54 - 1,70	(m, 3 H, $-CH_3$)
90 MHz	2,27 - 2,54	(m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
($CDCl_3$)	3,54	(tr, j = 7,0 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
	4,99 - 5,21	(m, 2 H, HC=C=CH)
IR:	1956 (Allen)	
GC/MS:	m/e =	116 (35, M^+, 1 Cl), 81 (100), 41 (42), 67 (31), 69 (30), 101 (25, 1 Cl)

1,4-Dichlorhexen-3 (83a)

^{1}H-NMR:	1,11	(tr, j = 7,0 Hz, 3 H, $-CH_3$)
90 MHz	2,34	(q mit d Feinaufspaltung, j = 7,0 Hz
($CDCl_3$)		$j_{allyl.}$ = 1,2 Hz, 2 H, $C=CCl-CH_2-$)
	2,51 - 2,74	(m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)

	3,53	(tr, j = 6,7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
	5,53	(tr mit tr Feinaufspaltung, j = 6,7 Hz $j_{allyl.}$ = 1,2 Hz, 1 H, C=CH)
IR:	1652 (C=C)	
GC/MS:	m/e =	152 (32, M^+ 2 Cl), 103 (100, 1 Cl), 75 (26, 1 Cl), 41 (24), 67 (17), ... 81 (6), 117 (3, 1 Cl)

2.3.2.2. Addition an Dicyclopropylacetylen (61b)

Nach 30 Min. 100% Umsatz, Produktverteilung mehr als 3h konstant, bei Säureüberschuß entsteht mehr 83b. Durch SC 78b (als E/Z Gemisch) und 83b isoliert. Ein unbekanntes Produkt, GC/MS: m/e = 142, 1Cl. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare.

1-Chlor-1,2-dicyclopropylethen (78b)

^{1}H-NMR:	0,21 - 0,92	(m, 8 H, Dreiring CH_2)
	1,30 - 2,14	(m, 2 H, Dreiring CH)
	4,83	(d, j = 9 Hz, C=CH, Z Isomeres, 90 MHz Spektrum ($CDCl_3$): $j_{allyl.}$ = 0,8 Hz)
	4,98	(d, j = 9 Hz, C=CH, E Isomeres, 90 MHz Spektrum ($CDCl_3$): $j_{allyl.}$ < 0,4 Hz)
	E/Z Verhältnis durch Integration des ^{1}H-NMR Spektrums: 90 : 10±2	
GC/MS:	m/e = Z Isomeres	142 (43, M^+, 1 Cl), 91 (100), 79 (75), 77 (58), 65 (35), 127 (34, 1 Cl)
	m/e = E Isomeres	142 (39, M^+, 1 Cl), 91 (100), 79 (75), 77 (63), 65 (36), 127 (34, 1 Cl)

1,2-Dicyclopropylethanon (80b)

GC/MS: m/e = 124 (3, M^+), 69 (100), 41 (40), 39 (14), 55 (8)

1-Cyclopropyl-2,5-dichlorpenten-2 (83b)

^{1}H-NMR:

0,0 - 1,20	(m, 5 H, Dreiring H)
2,23	(d, j = 7 Hz, 2 H, $-CH_2-CCl=C$)
2,47 - 2,82	(m, 2 H, $CCl=C-CH_2$)
3,53	(tr, j = 7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
5,66	(tr, j = 7 Hz, 1 H, C=CH)

IR: 1656 (C=C), 1022 (Dreiring)

MS: m/e = 178 (38, M^+, 2 Cl), 101 (100, 1 Cl), 65 (89), 79 (79), 93 (62), 39 (59), 41 (56), ..., 143 (54, 1 Cl), 115 (47, 1 Cl), 150 (31, 1 Cl)

2.3.2.3. Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d)

Nach 60 Min. 98% Umsatz, bei Säureüberschuß entsteht mehr 83d. Durch SC E 78d und 83d isoliert, E 79d und 82d durch PGC nach SC Vortrennung (10% Carbowax 20 M, 220°C). Z 78d und Z 79d durch SC angereichert, von dieser Probe GC/MS. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare.

E 1-Chlor-2-cyclopropyl-1-phenylethen (E 79d)

^{1}H-NMR: 90 MHz ($CDCl_3$)

0,39 - 0,88	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,34 - 1,68	(m, 1 H, Dreiring CH)
5,34	(d, j = 11 Hz, 1 H, C=CH)
7,26 - 7,60	(m, 5 H, Aryl H)

IR: 1622 (C=C), Lösung in $CDCl_3$

GC/MS: m/e = 178 (17, M^+, 1 Cl), 143 (100), 128 (88), 115 (36), 127 (27), ..., 163 (12)

E 1-Chlor-1-cyclopropyl-2-phenylethen (E 78d)

^{1}H-NMR:	0,62 - 0,97	(m, 4 H, Dreiring CH_2)
	1,87 - 2,32	(m, 1 H, Dreiring CH)
	6,70	(s, 1 H, C=CH, 80 MHz Spektrum D_6-Aceton, keine Aufspaltung $j_{allyl.} < 0,4$ Hz)
	7,27	(s, 5 H, Aryl H)
IR:	1622 (C=C)	
MS:	m/e =	178 (34, M^+, 1 Cl), 128 (100), 143 (92), 115 (52), 127 (35), 141 (29), ..., 163 (16, 1 Cl), 149 (4, 1 Cl)

Z 1-Chlor-1-cyclopropyl-2-phenylethen (Z 78d)

GC/MS:	m/e =	178 (35, M^+, 1 Cl), 143 (100), 128 (98), 115 (44), 127 (37), 141 (28), ..., 163 (17, 1 Cl), 149 (5, 1 Cl)

Z 1-Chlor-2-cyclopropyl-1-phenylethen (Z 79d)

GC/MS:	m/e =	178 (22, M^+, 1 Cl), 143 (100), 128 (85), 115 (33), 127 (31),..., 163 (12, 1 Cl), 149 (5, 1 Cl)

5-Chlor-1-phenylpentadien-1,2 (82d)

^{1}H-NMR:	2,47 - 2,72	(m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
90 MHz	3,64	(tr, j = 7,0 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
($CDCl_3$)	5,61	(q, j = 7,0 Hz, 1 H, C=CH-C-C-Cl)
	6,09 - 6,27	(m, 1 H, Ph-CH=C=C)
	7,28	(s, 5 H, Aryl H)
IR:	1944 (Allen)	
GC/MS:	m/e =	178 (16, M^+, 1 Cl), 128 (100), 115 (90), 143 (64), 129 (62), 91 (32),..., 163 (11, 1 Cl)

2,5-Dichlor-1-phenylpenten-2 (83d)

^{1}H-NMR: 2,49 - 2,83 (m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
3,52 (tr, j = 6,5 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
3,61 (s, 2 H, $Ph-CH_2-$)
5,59 (tr, j = 7 Hz, 1 H, C=CH)
7,26 (s, 5 H, Aryl H)

IR: 1651 (C=C), 1597 (Aryl C=C)

MS: m/e = 214 (17, M^+, 2 Cl), 128 (100), 129 (85), 115 (80), 143 (62), 91 (59), 179 (45, 1 Cl)

2.3.2.4. Addition an Cyclopropyltolylacetylen (61e)

Nach 30 Min 95% Umsatz, bei Säureüberschuß entsteht mehr 83e, nach 3h ca. 20% Polymerisation. Durch SC E 78e und 83e isoliert, E 79e und Z 79e durch PGC nach SC Vortrennung (10% UCC 982 W, 210°C). Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare.

E 1-Chlor-2-cyclopropyl-1-tolylethen (E 79e)

^{1}H-NMR: 0,39 - 0,89 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,24 - 1,73 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,34 (s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
5,25 (d, j = 10 Hz, 1 H, C=CH)
7,03 7,17 7,33 7,47 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

IR: 1615 (C=C), 1030 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 192 (17, M^+, 1 Cl), 157 (100), 142 (86), 141 (38), 129 (20), 115 (20), 177 (13, 1 Cl)

E 1-Chlor-1-cyclopropyl-2-tolylethen (E 78e)

^{1}H-NMR: 0,64 - 0,96 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,88 - 2,35 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,35 (s, 3 H, Tolyl CH_3)
6,71 (s, 1 H, C=CH, 80 MHz Spektrum D_6-Aceton, keine Aufspaltung $j_{allyl.} < 0,4$ Hz)
7,03 - 7,36 (m, 4 H, Aryl H)

IR: 1628 (C=C), 1034 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 192 (31, M^+, 1 Cl), 142 (100), 157 (74), 141 (56), 177 (37, 1 Cl), 128 (26), 129 (23), 115 (23)

Z 1-Chlor-2-cyclopropyl-1-tolylethen (Z 79e)

^{1}H-NMR: 0,44 - 1,02 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,78 - 2,15 (m, 1 H, Dreiring CH)
2,32 (s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
5,45 (d, j = 9,5 Hz, 1 H, C=CH)
7,05 7,15 7,35 7,45 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

GC/MS: m/e = 192 (25, M^+, 1 Cl), 157 (100), 142 (88), 141 (38), 115 (24), 158 (22), 129 (21), 177 (21, 1 Cl)

2,5-Dichlor-1-tolylpenten-2 (83e)

^{1}H-NMR: 2,33 (s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
2,45 - 2,79 (m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
3,47 (tr, j = 7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
3,54 (s, 2 H, Tol-CH_2-)
5,50 (tr, j = 7 Hz, 1 H, C=CH)
7,05 (s, 4 H, Aryl H)

IR: 1650 (C=C)

GC/MS: m/e = 228 (51, M^+, 2 Cl), 91 (100), 193 (50, 1 Cl), 128 (40), 127 (39), 164 (32, 1 Cl), 142 (31), 141 (30)

2.3.2.5. Addition an Anisylcyclopropylacetylen (61f)

Nach 60 Min 100% Umsatz, Produktverteilung über 3h stabil, bei Säureüberschuß langsame Isomerisierung E 79f zu Z 79f. Durch SC E 79f und Z 79f isoliert. Beim Versuch E 78f nach SC Vortrennung durch PGC zu isolieren konnte dieses nur auf 15% angereichert werden (10% Carbowax 20 M TPA, 220°C). Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare.

E 1-Anisyl-1-chlor-2-cyclopropylethen (E 79f)

^{1}H-NMR: 0,32 - 0,91 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,16 - 1,74 (m, 1 H, Dreiring CH)
3,79 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
5,22 (d, j = 10 Hz, 1 H, C=CH)
6,75 6,90 7,38 7,53 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 7,42 (Dreiring CH_2), 12,03 (Dreiring CH), 55,21 (Anisyl $-OCH_3$), 113,58 128,49 130,08 130,31 132,93 159,61 (Vinyl und Aryl C)

IR: 1602 (C=C), 1030 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 208 (11, M^+, 1 Cl), 173 (100), 158 (42), 115 (14), 128 (11), 141 (9), ..., 193 (3, 1 Cl)

E 2-Anisyl-1-chlor-1-cyclopropylethen (E 78f)

^{1}H-NMR: Das Spektrum der Probe, die 15% E 78f und 85% E 79f enthielt zeigte keine Signale, die auf Ringöffnungsprodukte hindeuten (90 MHz, $CDCl_3$)

GC/MS: m/e = 208 (39, M^+, 1 Cl), 173 (100), 158 (61), 73 (39), 115 (34), 128 (33), ..., 193 (10, 1 Cl)

Z 1-Anisyl-1-chlor-2-cyclopropylethen (Z 79f)

^{1}H-NMR: 0,37 - 1,05 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
1,63 - 2,13 (m, 1 H, Dreiring CH)
3,75 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
5,30 (d, j = 9 Hz, 1 H, C=CH)
6,67 6,83 7,31 7,47 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 7,36 (Dreiring CH_2), 12,14 (Dreiring CH), 55,27 (Anisyl $-OCH_3$), 113,64 127,29 130,31 130,54 131,05 159,49

IR: 1603 (C=C), 1032 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 208 (12, M^+, 1 Cl), 173 (100), 158 (43), 128 (14), 115 (13), 142 (13), ..., 193 (3, 1 Cl)

1-Anisyl-2-cyclopropylethanon (81f)

GC/MS: m/e = 190 (10, M^+), 135 (100, = AnCO), 77 (22), 107 (10)

2.3.2.6. Addition an 1-Phenylpropin (86a)

Nach 60 Min 45% Umsatz. Keine Produkte isoliert, Reaktionsgemisch durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), E : Z nach NMR 77 : 23±3. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: E 84a, Z 84a, 85a.

^{1}H-NMR: Rohprodukt, 90 MHz ($CDCl_3$)

1,68 (d, j = 7,3 Hz, C=C-CH_3, E Isomeres)
1,91 (d, j = 6,8 Hz, C=C-CH_3, Z Isomeres)
6,00 (q, j = 7,3 Hz, C=CH, E Isomeres)
6,15 (q, j = 6,8 Hz, C=CH, Z Isomeres)
7,13 - 7,58 (m, Aryl H)

GC/MS: E 84a m/e = 152 (59, M^+, 1 Cl), 117 (100), 115 (57), 116 (17), 91 (16), 57 (10)

Z 84a m/e = 152 (66, M^+, 1 Cl), 117 (100), 115 (57), 116 (16), 91 (16), 57 (10)

85a m/e = 134 (19, M^+), 105 (100), 77 (40)

2.3.2.7. Addition an 1-Tolylpropin (86b)

Nach 60 Min. 90% Umsatz. Keine Produkte isoliert, Reaktionsgemisch durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), E : Z nach NMR 70 : 30±3. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: E 84b, Z 84b, 85b.

^{1}H-NMR: Rohprodukt, 90 MHz ($CDCl_3$)

1,71 (d, j = 7,3 Hz, C=C-CH_3, E Isomeres)
1,92 (d, j = 6,8 Hz, C=C-CH_3, Z Isomeres)
2,35 (s, breit, Tolyl -CH_3)
5,99 (q, j = 7,3 Hz, C=CH, E Isomeres)
6,21 (q, j = 6,8 Hz, C=CH, Z Isomeres)
7,10 7,19 7,25 7,34 (AA'BB', Aryl H, E Isomeres)
7,39 7,44 (Teil von AA'BB', Aryl H, Z Isomeres)

GC/MS: E 84b m/e = 166 (100, M^+, 1 Cl), 131 (95), 115 (39), 91 (37), 116 (34), 151 (33, 1 Cl)

Z 84b m/e = 166 (100, M^+, 1 Cl), 131 (96), 115 (41), 91 (34), 116 (33), 151 (33, 1 Cl)

85b m/e = 148 (20, M^+), 119 (100), 91 (36), 65 (8)

2.3.2.8. Addition an 1-Anisylpropin (86c)

Nach 20 Min. 100% Umsatz. Keine Produkte isoliert, Reaktionsgemisch durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), E : Z nach NMR 62 : 38±3. Bei Säureüberschuß Isomerisierung E 84c zu Z 84c (GC, NMR) und langsame Polymerisation. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: E 84c, Z 84c, 85c.

^{1}H-NMR: Rohprodukt, 90 MHz ($CDCl_3$)

1,72	(d, j = 7,3 Hz, C=C-CH_3, E Isomeres)
1,92	(d, j = 6,5 Hz, C=C-CH_3, Z Isomeres)
3,81	(s, Anisyl -OCH_3, E Isomeres)
3,80	(s, Anisyl -OCH_3, Z Isomeres)
5,97	(q, j = 7,3 Hz, C=CH, E Isomeres)
6,07	(q, j = 6,5 Hz, C=CH, Z Isomeres)
6,83 6,93 7,28 7,38	(AA'BB', Aryl H, E Isomeres)
6,80 6,90 7,43 7,53	(AA'BB', Aryl H, Z Isomeres)

GC/MS:

E 84c m/e = 182 (100, M^+, 1 Cl), 147 (91), 115 (23), 132 (22), 77 (21), 181 (20, 1 Cl) 91 (18)

Z 84c m/e = 182 (100, M^+, 1 Cl), 147 (95), 132 (20), 115 (16), 91 (16), ..., 77 (10)

85c m/e = 164 (30, M^+), 135 (100)

2.3.2.9. Addition an 4-Methoxytolan (86d)

Nach 60 Min 100% Umsatz. Reaktion nur mit GC verfolgt. Produktverteilung über 3h stabil, bei Säureüberschuß Isomerisierung E 84d zu Z 84d, sowie Polymerisation und zusätzliche Bildung von 85d. Durch SC E 84d isoliert, aus weitgehend isomerisiertem Ansatz durch SC Z 84d und 85d. Produkte in der Reihenfolge

ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: E 84d, Z 84d, 85d.

E 1-Anisyl-1-chlor-2-phenylethen (E 84d)

^{1}H-NMR: 3,78 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
90 MHz 6,95 - 7,17 (m, Phenyl H)
($CDCl_3$) 6,85 (s, 1 H, C=CH)
6,73 6,83 7,25 7,35 (AA'BB', Anisyl H)

IR: 1602 (C=C)

GC/MS: m/e = 244 (100, M^+, 1 Cl), 209 (75), 165 (40), 194 (20), 178 (13)

Z 1-Anisyl-1-chlor-2-phenylethen (Z 84d)

^{1}H-NMR: 3,84 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
90 MHz 7,28 - 7,78 (m, Phenyl H)
($CDCl_3$) 6,97 oder 7,24 (s, 1 H, C=CH)
6,87 6,97 7,59 7,69 (AA'BB', Anisyl H)

GC/MS: m/e = 244 (100, M^+, 1 Cl), 209 (81), 165 (35), 194 (17), 178 (12)

1-Anisyl-2-phenylethanon (85d)

^{1}H-NMR: 3,83 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
4,20 (s, 2 H, $CO-CH_2-$)
7,30 (s, 5 H, Phenyl H)
6,85 6,99 7,95 8,09 (AA'BB', 4 H, Anisyl H)

IR: 1674 (C=O), 1600 (C=C)

GC/MS: m/e = 226 (2, M^+), 135 (100), 77 (17), 91 (13), 107 (12), 90 (6)

Lage der Anisyl H im ^{1}H-NMR und MS m/e = 135 beweisen die Atomgruppierung An-CO- .

2.3.2.10. Addition an 4,4'-Dimethyltolan (86e)

Nach 60 Min 80% Umsatz. Keine Produkte isoliert, Reaktion nur mit GC verfolgt. Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: E 84e, Z 84e, für 85e nur Anzeichen.

^{1}H-NMR: Rohprodukt (= ca. 90% E 84e)

2,22	(s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
2,31	(s, 3 H, Tolyl $-CH_3$)
6,90	(s, 4 H, Tolyl H von Tol-CH=C)
6,84	(s, 1 H, C=CH)
6,96 7,11 7,19 7,34	(AA'BB', 4 H, Tolyl H von Tol-CCl=C)

GC/MS:

E 84e m/e = 242 (100, M^+, 1 Cl), 192 (46), 207 (26), 91 (11), 227 (9, 1 Cl)

Z 84e m/e = 242 (100, M^+, 1 Cl), 192 (60), 207 (24),..., 227 (9, 1 Cl)

85e nur Anzeichen für dieses Produkt kleiner GC Peak mit m/e = 119, 224

2.3.2.11. Addition an 4,4'-Dimethoxytolan (86f)

Nach 30 Min 100% Umsatz. Reaktion mit GC verfolgt. GC Analyse jedoch nicht genau, da im Einspritzblock oder auf der Säule Isomerisierung E 84f zu Z 84f auftritt (Peakform, Schwankung des E/Z Verhältnisses). Ursache sind vorhandene Säurereste und/oder hohe Temperatur von Einspritzblock und Säule; hohe Temperatur notwendig wegen Schwerflüchtigkeit von 86f (am schwersten flüchtig von allen untersuchten Alkinen).
Auch bei anderen Umsetzungen (besonders von Anisylalkinen) trat zum Teil die selbe Schwierigkeit auf. Sie war jedoch nicht

so stark und ließ sich durch gründliches Ausheizen der Säulen und Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur von Einspritzblock und Säule vermeiden.

Das Verhältnis von E und Z 84f konnte daher nicht genau bestimmt werden, der Wert ist wahrscheinlich größer als 90:10; einige Analysen mit sehr wenig Isomerisierung ergeben etwa 95:5.

Aus einer Umsetzung mit Säureüberschuß (es tritt auf: E/Z Isomerisierung, zusätzliche Bildung von 85f und Polymerisation) konnte 85f durch SC isoliert werden. E 84f konnte durch Umkristallisieren des Rohprodukts einer Reaktion ohne Katalysator in ca. 95% Reinheit erhalten werden. Die Strukturzuordnung wird durch Vergleich des ^{1}H-NMR Spektrums mit denjenigen von E 84d, E 84e und E 1,2-Dianisyl-1-bromethen[18] bestätigt.

E 1,2-Dianisyl-1-chlorethen (84f)

^{1}H-NMR:	3,80	(s, breit, 6 H, Anisyl $-OCH_3$)
	6,70 - 6,87	(m, 5 H, 4 Aryl H und C=CH)
	7,45 - 7,67	(m, 4 H, Aryl H)

1,2-Dianisylethanon (85f)

^{1}H-NMR:	3,76	(s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
	3,83	(s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
	4,14	(s, 2 H, $CO-CH_2-$)
	6,77 - 7,26	(m, AA'BB' und halbes AA'BB', 6 H)
	7,99 8,07	(Hälfte AA'BB', 2 H, o Aryl H in An-CO)

IR: 1687 (C=O), 1610 1585 (C=C), KBr Preßling

2.3.2.12 Addition an 1-Anisyl-3,3-dimethylbutin (86g)

Nach 10 Min 100% Umsatz. Bei Säureüberschuß langsame Isomerisierung E 84g zu Z 84g, zusätzliche Bildung von 85g und Polymerisation. Keine Produkte isoliert, Reaktionsgemisch durch GC und NMR entnommener Proben analysiert. Bestimmung des E/Z Verhältnisses für 84g durch ^{1}H-NMR nur schlecht möglich, da Vinyl H Signale zusammenfallen und das t-Butyl Signal von Z 84g mit dem von 86g zusammenfällt; bei Probe mit vollständigen Verbrauch des Alkins folgt aus dem NMR E : Z > 97 : 3.

^{1}H-NMR: Rohprodukt (enthält ca. 90% E 84g)

0,91 (s, 9 H, t-Butyl)
3,75 (s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
5,90 (s, 1 H, C=CH)
6,68 6,83 7,10 7,26 (AA'BB', 4 H, Aryl H)

GC/MS: E 84g m/e = 224 (78, M^+, 1 Cl), 209 (100, 1 Cl), 189 (89), 173 (83), 157 (29)

Z 84g m/e = 224 (100, M^+, 1 Cl), 209 (67, 1 Cl), 173 (55), 189 (53)

85g m/e = 206 (15, M^+), 135 (100), 150 (59), 91 (8), 105 (8), 77 (8)

2.3.2.13. Addition an 1-Deuteroanisacetylen (86h)

Synthese von 86h nach Literaturvorschrift[17]. Bestimmung des Deuteriumgehalts durch ^{1}H-NMR (in Substanz) und MS (10 eV) zu > 98,5%. IR: $\nu_{Alkinyl-D}$ = 2595.

Umsetzung unter den üblichen Bedingungen erbrachte fast nur Polymere. Daher Additionsreaktion bei -25°C mit 0,5 Äquivalenten HCl. Während der Reaktion Proben entnommen und vor-

sichtig vom Solvens befreit. E/Z Bestimmung durch ^{1}H-NMR: E : Z = 57 : 43±2. Vollständiger Umsatz nach 20 Min.

^{1}H-NMR: Rohprodukt (50 % E, Z 84h, nur dessen Signale angegeben)

3,70	(s, 3 H, Anisyl $-OCH_3$)
5,30	(s, E Isomeres)
5,52	(s, Z Isomeres)
6,63 6,78 7,24 7,40	(AA'BB', 4 H, Aryl H)

2.4. HCl Additionen ohne Katalysator

Diese Reaktionen wurden analog wie in 2.3.1. beschrieben durchgeführt. Im folgenden sollen nur tabellarisch gerundete Umsätze für bestimmte Reaktionszeiten und die Produktzusammensetzung zu diesen Zeiten (GC Analyse) aufgezählt werden.

Zusammenfassend kann über diese Reaktionen gesagt werden:

- sie sind langsamer als die entsprechenden $HCl/ZnCl_2$ Additionen, besonders, wenn schlechter stabilisierende Substituenten vorhanden sind
- es treten die gleichen Produkte wie bei der $HCl/ZnCl_2$ Addition auf
- die Produktverteilung ist ähnlich, jedoch weniger Umlagerungsprodukte und weniger Z Isomere
- es tritt praktisch keine Polymerisation auf

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Reaktion ebenfalls nach einem Ad_E2 Mechanismus verläuft, jedoch wohl noch weitgehender über enge Ionenpaare.

Im folgenden sind die Produkte der einzelnen Umsetzungen aufgeführt in der Reihenfolge ihrer Elution von einer CW 20 M Kapillarsäule.

61a: Nach 3h 70% Umsatz. Produkte: Z 78a 62%, E 78a 15% (E:Z 80:20±3), 80a 0,3%, 82a 2,3%, unbekanntes Produkt 18,5%, 83a 1,5% (es entsteht ein anderes Stereoisomeres als bei der $HCl/ZnCl_2$ Addition [^{1}H-NMR: 1,07 tr, 7 Hz; 2,17 - 2,65 m; 3,45 tr, 6,5 Hz; 5,55 tr, 7,5 Hz])
Beim Versuch das unbekannte Produkt durch PGC (10% CW 20 M, 140°C) zu isolieren wird 83a (identisch mit Produkt aus $HCl/ZnCl_2$ Addition) erhalten. Evt. handelt es sich um 1-Cyclopropyl-1,1-dichlorpropan.

61b: Nach 30 Min 70% Umsatz. Produkte: Z 78b 7%, E 78b 90%, 2 unbekannte Produkte (auch bei $HCl/ZnCl_2$), 83b 1% für 78b (E:Z = 93:7±1)

61d: Nach 3h 8% Umsatz. Produkte: E 78d ca. 95%, andere Produkte jeweils < 2%.

61e: Nach 3h 30% Umsatz. Produkte: E 79e 22%, E 78e 75%, Z 79e 3% (E:Z = 89:11±1), 83e 0,5%

61f: Nach 30 Min 95% Umsatz. Produkte: E 79f 73%, E 78f 2%, Z 79f 24% (E:Z = 75:25±3)

86a: Nach 25h weniger als 1% Umsatz

86b: Nach 60 Min 3,5% Umsatz. 84b (E:Z = ca. 85:15)

86c: Nach 60 Min 95% Umsatz. 84c (E:Z = 65:35±2)

86d: Nach 60 Min 50% Umsatz. 84d (E:Z = 97:3±0,3)

86e: Nach 20h 6% Umsatz. 84e (E:Z = 98:2±0,5)

86f: ebenfalls Isomerisierung bei GC Analyse

2.5. Kontrollversuche

Alle Alkine 61 wurden auf ihre Stabilität gegenüber $ZnCl_2$ geprüft. 10 mMol Alkin wurden mit 1 mMol $ZnCl_2$ in CH_2Cl_2 24h gerührt (0,2 m Lösung). GC Analyse ergab ca. 2% HCl Additionsprodukte (HCl aus $ZnCl_2$ und H_2O) und maximal 2% Polymerisation. Die Spektren der Alkine sind nach dem Test unverändert.

Die HCl Additionsprodukte 78 und 79 wurden als Reinsubstanz oder in Produktgemischen, jeweils angereichert an verschiedenen Stereo- oder Regioisomeren, getestet. Eingesetzt wurden 0,5 - 1 mMol Substanz im Molverhältnis 1:1 zu $ZnCl_2$.
Für den Test wurde das $ZnCl_2$ schnell in ein trockenes Septumgläschen eingewogen und dieses sofort verschlossen. Die Probelösung und evt. HCl in CH_2Cl_2 wurden zugespritzt und die Proben bei Raumtemperatur gerührt. Analyse durch GC.
Eingesetzt wurden folgende Reinsubstanzen und Gemische:
E 78b, Z 78b im Gemisch; E 78d; E 78d, E 79d mehrere Gemische; E 79e, Z 79e, E 78e mehrere Gemische; E 79f, Z 79f, E 78f mehrere Gemische.
Mit $ZnCl_2$ bleibt die Zusammensetzung der Produkte über 3h konstant; es entsteht lediglich sehr wenig (ca. 1%) 83 aus 78 (HCl aus $ZnCl_2$ und H_2O), Polymerisation < 2%. Bei HCl Zugabe

entsteht 83 aus 78, E 79f isomerisiert zu Z 79f. Längere Reaktionszeit mit HCl Überschuß bewirkt zum Teil beträchtliche Polymerisation.

2.6. Konkurrenzreaktionen

Eingesetzt wurden jeweils 5 mMol Alkine, 0,5 mMol $ZnCl_2$ und ca. 0,5 mMol HCl in CH_2Cl_2. Durchführung vgl. 2.3.1.. Analyse durch GC. Als Produkte wurden die entsprechenden Chloralkene und Ketone gebildet. Bei der Reaktion der symmetrischen Alkine Produkte zugeordnet durch GC Vergleich mit den Rohprodukten, der in 2.3. beschriebenen Reaktionen. Bei der Reaktion der 1-Alkine Zuordnung durch GC Vergleich mit Einzelumsetzungen der jeweiligen Alkine; Ketone außerdem mit Hilfe authentischer Proben. Auswertung nach:

$$k_1 : k_2 = ([\text{Chloralken}_1 + \text{Keton}_1] : [\text{Alkin}_1 + \text{Chloralken}_1 + \text{Keton}_1]) : ([\text{Chloralken}_2 + \text{Keton}_2] : [\text{Alkin}_2 + \text{Chloralken}_2 + \text{Keton}_2])$$

Zur Auswertungsmethode vgl. S. 40.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Konkurrenzreaktion der symmetrischen Alkine. Die Produktverhältnisse unterliegen einer ziemlich starken Schwankung; Ursache hierfür ist wahrscheinlich das Splitsystem, das bei den großen Siedepunktsdifferenzen der Substanzen (Tolane und Dicyclopropylacetylen) keine gleichen Teilungsverhältnisse mehr bewirkt.

2.7. Addition von t-Butylchlorid/$ZnCl_2$ an Cyclopropylalkine

Eingesetzt wurden Alkin, t-Butylchlorid und $ZnCl_2$ im Molverhältnis 10 : 10 : 1. Der Ansatz war meist 10 mMol, die Konzentration an Alkin 0,5 molar. t-Butylchlorid wurde durch Destillation über Spaltrohrkolonne gereinigt, Reinheit > 99,5% (Kapillar GC). Die Durchführung der Reaktion erfolgte analog wie in 2.3.1. beschrieben, Alkin und t-Butylchlorid wurden vorgelegt und der Katalysator zugegeben. Die meisten Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, einzelne bei $0^{o}C$ und unter Rückfluß. Analyse durch GC (zum Fehler der Auswertung vgl. S. 61).

2.7.1. Addition an Dicylclopropylacetylen (61b)

Bei allen Versuchen traten die gleichen Produkte auf, die Produktverteilung schwankte mit den Bedingungen. Am wenigsten HCl Additionsprodukte, wenn Reaktion bei $0^{o}C$. Bei Reaktion unter Rückfluß die meisten HCl Additionsprodukte, nach längerer Reaktionszeit verschwindet 111 fast völlig. Ausbeute durch Auswiegen nach Säulenfiltration des Rohprodukts ca. 80%.
E/Z Verhältnis für 78b 81 : 19±3.
Alle Produkte konnten durch SC isoliert werden; 113 ist bereits durch Filtration über eine kurze Kieselgelsäule abtrennbar.
Produkte in der Reihenfolge ihrer Elution von CW 20 M Kapillare: 61b (restliches Acetylen), Z 78b, E 78b, 112, 111, 113 (zusammen 95%, 5% nicht identifizierte Produkte). t-Butylchlorid wurde unter den Analysenbedingungen nicht erfaßt, da es nicht vom Lösungsmittel getrennt wurde.

1-Chlor-4-(cyclobutenyl-1)-5,5-dimethylhexen-3 (112)

^{1}H-NMR:	1,05	(s, 9 H, t-Butyl)	Allyl H)
90 MHz	2,40 - 2,76	(m, 6 H, $-CH_2-C-Cl$ u. Cyclobuten	
($CDCl_3$)	3,46	(tr, j = 7,0 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)	
	5,32	(tr, j = 7,0 Hz, 1 H, C=CH)	
	5,81	(tr, j = 1,0 Hz, 1 H, Cyclobuten Vinyl H)	

Entkopplungsexperimente:

bei 2,43 eingestrahlt:
m 2,40 - 2,76 bricht teilweise zusammen, es bleiben Signale bei 2,45 2,53 2,61 und s 2,70
tr 3,46 bricht teilweise zusammen
tr 5,32 bricht teilweise zusammen
5,81 scharfes s

bei 5,32 eingestrahlt:
m 2,40 - 2,76 bricht teilweise zusammen
5,81 unverändert

^{13}C-NMR: 20,11 MHz ($CDCl_3$), entkoppelt und Off-Resonance

27,33 (tr), 29,49 (q, t-Butyl CH_3), 32,62 (tr), 35,69 (tr), 35,81 (s, t-Butyl C quartär), 44,68 (tr, $-CH_2Cl$), 119,78 (d), 132,53 (d), 146,86 (s) 148,12 (s)

IR: 1650 breit (C=C konjugiert)

MS: m/e = 198 (43, M^+, 1 Cl), 57 (100), 91 (88), 107 (86), 93 (70), 79 (65) 41 (64), ..., 183 (25, 1 Cl), 163 (4)

1-Chlor-5-cyclopropyl-6,6-dimethylheptadien-3,4 (111)

^{1}H-NMR:	0,28 - 0,73	(m, 4 H, Dreiring CH_2)	
90 MHz	1,12	(s, 9 H, t-Butyl)	
($CDCl_3$)	1,38 - 1,78	(m, 1 H, Dreiring CH)	
	2,27 - 2,50	(m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)	
	3,50	(tr, j = 7,0 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$) (C=CH	
	5,16	(d eines tr, j = 6,5 u. 1,8 Hz, 1 H,	

IR: 3105 (C=C=CH), 1965 (C=C=C), 1050 (C=C=C), 1029 (Dreiring)

GC/MS: m/e = 198 (41, M^+, 1 Cl), 57 (100), 107 (78), 93 (65), 91 (64), 119 (48), 79 (48), ..., 183 (24, 1 Cl), 170 (10, 1 Cl), 163 (4), 155 (29, 1 Cl)

4-(t-Butyl)-1,8-dichloroctadien-3,5 (113)

^{1}H-NMR: 1,07 (s, 9 H, t-Butyl)
2,21 - 2,55 (m, 4 H, 2 mal $-CH_2-C-Cl$)
3,45 3,49 (2 tr, überlagert, j = 7 Hz jeweils 2 mal $-CH_2Cl$)
5,26 - 6,16 (m, 3 H, Vinyl H)

^{13}C-NMR: 20,11 MHz ($CDCl_3$), entkoppelt und Off-Resonance
29,15 (q), 32,11 (tr), 32,57 (tr), 35,98 (s), 43,55 (tr), 44,17 (tr), 118,70 (d), 128,32 (d), 128,94 (s), 147,66 (s)

IR: 1645 breit (C=C konjugiert)

MS: m/e = 234 (21, M^+, 2 Cl), 57 (100), 157 (60, 1 Cl), 171 (41, 1 Cl), 229 (26, 1 Cl), 91 (26), ..., 199 (6, 1 Cl), 185 (20, 1 Cl)

Beim Versuch das Rohprodukt eines größeren Reaktionsansatzes über Spaltrohrkolonne zu destillieren (70 Pa [0,5 torr], Heizbadtemperatur 140°C) konnten keine sauberen Produkte erhalten werden. In den einzelnen Fraktionen waren Gemische aus E, Z 78b, 80b, 112 und anscheinend verschiedenen Zersetzungsprodukten enthalten. Aus einer Fraktion konnte durch PGC 114 isoliert werden.

4-(t-Butyl)-7-chlor-3-methylidenheptadien-1,4 (114)

^{1}H-NMR:	1,05	(s, 9 H, t-Butyl)
80 MHz	2,17 - 2,43	(m, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
($CDCl_3$)	3,42	(tr, j = 7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
	4,80 - 5,22	(m, 4 H, 2 mal $CH_2=C$)
	5,54	(tr, j = 6 Hz, 1 H, C=CH)
	6,40	(d eines d, j_{cis} = 9,9 Hz, j_{trans} = 17,7 Hz, 1 H, $CH_2=C\underline{H}$)

IR: 1579 (C=C)

MS: m/e = 198 (10, M^+, 1 Cl), 57 (100), 93 (84), 91 (77), 135 (70), 119 (69), 107 (68), 105 (64), ..., 183 (38, 1 Cl), 163 (3)

Thermische Ringöffnung von 112

50 mg 112 (Reinheit > 95%, durch SC isoliert) wurden in einem NMR Röhrchen, gefüllt mit Argon, 1,5h auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde in CCl_4 aufgenommen. Das GC der Probe zeigte noch 20% Ausgangsstoff und zwei neue Produkte mit 44% und 27%. Ersteres war identisch (Mischspritze) mit der bereits vorher isolierten Probe von 114, letzteres wurde aufgrund seines MS angenommen als:

4-(t-Butyl)-5-methylidenheptatrien-1,3,6 (115)

GC/MS m/e = 162 (6, M^+), 119 (100), 91 (45), 105 (24), 57 (24), 77 (20)

2.7.2. Addition an 1-Cyclopropylpropin (61a)

Zunächst entstehen E und Z 78a (identifiziert durch Mischspritze mit authentischer Probe) sowie verschiedene andere Produkte mit großer Retentionszeit (größer als diejenige von 83a und

125) in etwa gleicher Menge. Mit fortschreitender Reaktion verschwinden E und Z 78a und es erscheinen 83a und 125 neben einer Vielzahl kleinerer Produkte. Im Rohprodukt nach 7 Tagen Reaktion ca. 35% 83a und ca. 17% 125 (GC). Ausbeute aus 10 mMol Ansatz 800 mg (nach Filtration über Kieselgelsäule). Die Ausbeute von 83a und 125, korrigiert nach GC Gehalt im Produkt beträgt ca. 20 - 25% bezogen auf das eingesetzte Alkin. Durch PGC (CW 20 M TPA, 130°C, 8°/Min bis 210°C) konnten isoliert werden:

- Isookten, Gemisch aus 1- und 2-Olefin, identifiziert durch ^{1}H-NMR und GC Vergleich mit authentischer Probe
- 83a, identifiziert durch ^{1}H-NMR und GC Vergleich mit Produkt aus der HCl/$ZnCl_2$ Addition
- 125, identifiziert durch ^{1}H-NMR

1,4-Dichlor-5,6,6-trimethylhepten-3 (125)

^{1}H-NMR:	0,94	(s, 9 H, t-Butyl)
90 MHz	1,12	(d, j = 6,7 Hz, 3 H, $-CH_3$)
($CDCl_3$)	2,30	(q, j = 6,7 Hz, 1 H, C=CCl-CH-)
	2,54 - 2,77	(m, Pseudo q, 2 H, CH_2-C-Cl)
	3,55	(tr, j = 6,7 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
	5,54	(tr, j = 6,7 Hz, 1 H, C=CH)

Im GC/MS sind kleinere Peaks erkennbar, die Oligomere des Isobutens und Additionsprodukte dieser Oligomere an 1-Cyclopropylpropin (61a) darstellen. So wurden Peaks gefunden mit M^+ = 156 (Trimeres des Isobutens), 224 (Tetrameres des Isobutens) [mehrere Peaks], 228 (1 Cl) (61a + Isobuten + t-Butylchlorid), 284 (1 Cl) (61a + 2 Isobuten + t-Butylchlorid).

2.7.3. Addition an Cyclopropylphenylacetylen (61d)

Die Reaktion wurde nur einmal durchgeführt. Analyse der Produktbildung durch GC (t-Butylchlorid wurde nicht erfaßt, ebenso evt. gebildetes Isookten). Produktbildung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit:

(gerundete Flächen % im GC, 61d + Produkte = 100%)

t[h]	61d	E 79d	E 78d	Z 128?	129	130	82d	131	83d	132	81d	R
0,4	95	0,1	2,3	0,2	1,3	0,4	0,3					0,8
1	88	0,2	4	0,4	4	1,2	0,5					1
1,8	81	0,4	6	1	7	2	0,7					1,5
3,2	70	0,6	9	1,5	12	4	1					2
5	57	1	12	2,5	17	6	1,3					3
22	13	2	24	11	26	12	2,5	0,6			1,6	7
48	0	1,5	23	23	25	13	1,5	1	3	3	1,6	5

Produkte in der Tabelle in der Reihenfolge ihrer Elution von einer CW 20 M Kapillare, R = restliche nicht aufgeklärte Produkte. Während der Reaktion tauchen einige kleinere Produkte auf, die später wieder verschwinden. Reaktion bis 5h bei 0°C, danach bei Raumtemperatur.

Die HCl Additionsprodukte wurden durch GC/MS und GC Vergleich (Mischspritze) mit dem Rohprodukt der $HCl/ZnCl_2$ Addition an 61d identifiziert.

Durch SC konnten isoliert werden: Z 128?, 129 (Reinheit 80%) und ein Gemisch, in dem ca. 50% 132 enthalten waren. Durch PGC nach SC Vortrennung wurden E 78d und 130 erhalten (UCC 982 W, 230°C). Beim Versuch 129 durch PGC zu reinigen, wurde infolge Zersetzung ein Gemisch aus 128 und 129 erhalten.

Z 1-Chlor-2-cyclopropyl-3,3-dimethyl-1-phenylbuten? (Z 128?)

^{1}H-NMR: 0 - 0,7 (m, 4 H, Dreiring CH_2)
0,8 - 1,3 (m, 1 H, Dreiring CH)
1,47 (s, 9 H, t-Butyl)
7,33 (s, breit, 5 H, Aryl H)

^{13}C-NMR: 20,11 MHz ($CDCl_3$)
10,26 16,58 (Dreiring C), 29,55 (t-Butyl CH_3)
37,74 (t-Butyl C quartär), 127,35 127,52 129,68
130,14 (Phenyl C), 142,65 145,50 (Vinyl C)

IR: 1605 1589 (C=C), 1039 (Dreiring)

MS: m/e = 234 (10, M^+, 1 Cl), 199 (100), 143 (57), 91 (54), 57 (52), 105 (42), 128 (32), ..., 219 (9, 1 Cl), 191 (6, 1 Cl), 178 (13), 157 (30), 77 (20), 41 (20)

129 (Reinheit 80%)

^{1}H-NMR: 0,8 - 1,5 (m, Dreiring H ?)
1,01 (s, t-Butyl)
7,33 (s, breit, Aryl H)

GC/MS: e/m = 234 (3, M^+, 1 Cl), 199 (100), 57 (74), 143 (44), 91 (43), 105 (39), 157 (29), 141 (26), 128 (26), ..., 219 (9, 1 Cl)

1-Chlor-6,6-dimethyl-5-phenylheptadien-3,4 (130)

^{1}H-NMR: 1,13 (s, 9 H, t-Butyl)
2,36 - 2,59 (m, Pseudo q, 2 H, $-CH_2-C-Cl$)
3,58 (tr, j = 7,0 Hz, 2 H, $-CH_2Cl$)
5,24 (tr, j = 6,7 Hz, 1 H, C=C=CH)
7,26 (s, 5 H, Aryl H)

IR: 1945 (Allen), 1590 (C=C)

GC/MS: m/e = 234 (3, M^+, 1 Cl), 57 (100), 105 (14), 143 (11), 77 (10), 115 (9), 69 (8), ..., 219 (5, 1 Cl)

131 GC/MS m/e = 234 (42, M^+, 1 Cl), 57 (100), 143 (78), 219 (65, 1 Cl)

132 GC/MS m/e = 234 (5, M^+, 1 Cl), 57 (100), 129 (15), 178 (11), 141 (7), 115 (7) 155 (6)

^{1}H-NMR: (50% 131 im Gemisch)

1,34 (s, t-Butyl)
restliche Signale nicht erkennbar

81d? GC/MS m/e = 160 (3, M^+), 105 (100), 91 (44), 77 (28)

3. Literaturverzeichnis

1) A. Schrohe, Ber. 8, 367 (1875).
H. Lagermark und A. Eltekov, Ber. 10, 637 (1877).
M.G. Kutscheroff, Ber. 14, 1532, 1540 (1881).
ibid. 17, 13 (1884).

2) Übersichtsartikel:
a) P.B.D. de la Mare und R. Bolton, Electrophilic Addition to Unsaturated Systems, Elsevier, New York 1966.
b) R.C. Fahey, Topics in Stereochem. 3, 237 (1968).
c) G. Modena und U. Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971).
d) P.J. Stang, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 205 (1973).
e) G.H. Schmid in: The Carbon-Carbon Triple Bond, Hrsg S. Patai, Wiley, New York 1978.
f) M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978).
g) P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L.R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, San Franzisco 1979.

3) G. Modena, F. Rivetti, G. Scorrano und U. Tonellato, J. Amer. Chem. Soc. 99, 3392 (1977).
F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, im Druck.

4) D.S. Noyce und M.D. Schiavelli, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1020 (1968).

5) R.W. Bott, C. Eaborn und D.R.M. Walton, J. Chem. Soc. 1965, 384.

6) D.S. Noyce und M.D. Schiavelli, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1023 (1968).

7) M.A. Wilson, J. Chem. Educ. 52, 495 (1975).

8) W.M. Schubert und R. Keeffe, J. Amer. Chem. Soc. 94, 559, (1972).

9) J.A. Pincock und K. Yates, Can. J. Chem. 48, 3332 (1970).

10) G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Lucchini und G. Modena, J.C.S. Chem. Comm. 1975, 248.

11) G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena und P. Scrimin, Tetrahedron Lett. 1977, 911.

12) P.E. Peterson und J.E. Duddey, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4990 (1966).

13) R.H. Summerville und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1110 (1974).

14) R.C. Fahey, M.J. Payne und D.J. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1124 (1974).

15) R.C. Fahey und D.J. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5555 (1966).

16) M.J.S. Dewar und R.C. Fahey, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3645 (1963).

17) Z. Rappoport und Y. Apeloig, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6428 (1974).

18) Z. Rappoport und M. Atidia, J.C.S. Perkin II 1972, 2316.

19) A. Pross und Z. Rappoport, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in 17)

20) G.A. Olah und R.J. Spear, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1845 (1975).

21) G.A. Olah und H. Mayr, J. Amer. Chem. Soc. 98, 7333 (1976)

22) R. Maroni, G. Melloni und G. Modena, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 857.

23) R. Maroni und G. Melloni, Tetrahedron Lett. 1972, 2869.

24) R. Maroni, G. Melloni und G. Modena, J.C.S. Perkin I 1973, 2491.

25) R. Maroni, G. Melloni und G. Modena, J.C.S. Perkin I 1974, 353.

26) F. Marcuzzi und G. Melloni, Gazetta 105, 495 (1975).

27) F. Marcuzzi und G. Melloni, Tetrahedron Lett. 1975, 2771.

28) F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3295 (1976).

29) F. Marcuzzi und G. Melloni, J.C.S. Perkin II 1976, 1517.

30) F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, Tetrahedron Lett. 1974, 413.

31) G.S. Hammond und T.D. Nevitt, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4121 (1954).
G.S. Hammond und C.H. Collins, ibid. 82, 4323 (1960).

32) R.C. Fahey und D.J. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2124 (1968).

33) vgl. 14) und dort zitierte Literatur.

34) vgl. F. Badea, Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Abacus Press, Tunbridge Wells Kent 1977, S. 531.

35) N.D. Epiotis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1193 (1973).
N.D. Epiotis, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry Vol. 5 Theory of Organic Reactions, Springer Verlag, Berlin 1978, S. 154 - 159.

36) T.G. Traylor, Acc. Chem. Res. 2, 152 (1969).

37) Übersichtsartikel:
a) 2c), 2d), 2f), 2g).
b) M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976).
c) Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976).

38) Z. Rappoport und Y. Apeloig, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6734 (1969).
W.D. Pfeifer, C.A. Bahn, P.v.R. Schleyer, S. Bocher, C.E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P.J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1513 (1971).

39) vgl. 13).
T.C. Clarke und R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7934 (1974).

40) C.A. Grob und G. Czeh, Helv. Chim. Acta 47, 194 (1964).

41) P.J. Stang, R.J. Hargrove und T.E. Dueber, J.C.S. Perkin II 1977, 1486.

42) H.G. Richey jr. in: Carbonium Ions, Hrsg. G.A. Olah und P.v.R. Schleyer, Wiley Interscience, New York 1973, S. 1201.

43) W.J. Hehre, Acc. Chem. Res. 8, 369 (1975).

44) D.R. Kelsey und R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1953 (1971).

45) Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, J. Org. Chem. 42, 3004 (1977).

46) M. Hanack und T. Bässler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2117 (1969).

47) a) S.A. Sherrod und R.G. Bergman, J. Amer. Chem Soc. 93, 1925 (1971).
b) D.R. Kelsey und R.G. Bergman, J.C.S. Chem. Comm. 1973, 589.

48) R.S. Bly und S.U. Koock, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3299 (1968).

49) a) T.V. Lehman und R.S. Macomber, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1531 (1975).
b) M. Santelli und M. Bertrand, Tetrahedron 30, 243 (1974).

c) D.R. Kelsey und R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1941 (1971).

d) vgl. auch 47a).

50) M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W.E. Heyd und R. Kopp, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6686 (1974).

51) J. Salaun und M. Hanack, J. Org. Chem. 40, 1994 (1975).

52) J.F. Wolf, P.G. Harch, R.W. Taft und W.J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2902 (1975).

53) H.U. Siehl, J.C. Carnahan jr., L. Eckes und M. Hanack, Angew. Chem. 86, 677 (1974).
S. Masamune, M. Sakai und K. Morio, Can. J. Chem. 53, 784 (1975).

54) H.U. Siehl, Dissertation, Saarbrücken 1977.
H.U. Siehl und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

55) E. Weber, Diplomarbeit, Saarbrücken 1976.

56) G. Capozzi, V. Lucchini, F. Marcuzzi und G. Melloni, Tetrahedron Lett. 1976, 717.

57) M. Hanack, J.R. Dormoy und E. Weber, unveröffentlichte Versuche.

58) T.S. Abram und W.E. Watts, J.C.S. Chem. Comm. 1974, 857; J. Organomet. Chem. 87, C 39 (1975).

59) J.K. Crandall und D.J. Keyton, J.C.S. Chem. Comm. 1968, 1089.

60) D. Bauer und G. Köbrich, Chem. Ber. 109, 2185 (1976).

61) G. Köbrich, D. Merkel und K.W. Thiem, Chem. Ber. 105, 1683 (1972).

62) M.S. Newman und S.J. Gromelski, J. Org. Chem. 37, 3220 (1972).

63) G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965).
G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Chem. Ber. 100, 961 (1967).

64) J.B. Conant, J.B. Segur und W.R. Kirner, J. Amer. Chem. Soc. 46, 1882 (1924).

65) C.E. Castro und R.D. Stephens, J. Org. Chem. 28, 2163, 3313 (1963).

66) L. Cassar, J. Organomet. Chem. 93, 253 (1975).

67) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Band 3, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965, S. 252 - 256, 262.

68) vgl. 27) Tabellen IV, V und Anmerkungen.
vgl 17).
R.C. Fahey und C. Schubert, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5172 (1965).
C.C. Banwell und N. Sheppard, Mol. Phys. 3, 351 (1960).
L.M. Jackman und R.H. Wiley, J. Chem. Soc. 1960, 2881.

69) C.U. Pittman und G.A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2999, 5123 (1965) und dort angegebene Literatur.

70) G. Schrumpf, Tetrahedron Lett. 1970, 2571.

71) G. Schrumpf und W. Lüttke, J. Mol. Spectr. 34, 11 (1970).

72) M. Barfield, J. Chem. Phys. 41, 3825 (1964).
L.M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1968, S. 312 ff.
S. Sternhell, Quart. Rev. 23, 236 (1969).

73) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. A., Band 32 E. Band, Verlag Chemie, Wenheim 1956, S. 847, 848.

74) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 205.
C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2. A., Corwell University Press, Itaca 1969, S. 288.

75) G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
Anwendung: D. Farcasiu, J. Chem. Educ. 52, 76 (1975).

76) H.C. Brown und E.N. Peters, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2400 (1973).

77) R.W. Bott, C. Eaborn und D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem. 1, 420 (1964).

78) J. Yukawa und Y. Tsuno, Bull. Soc. Chim. Japan 32 965, 971 (1959).

79) L.L. Miller und D.A. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7282 (1968).

80) vgl. 13), 20) und 28) S. 3298 sowie dort Anmerkung 20

81) als Übersicht z.B.:
R.A. Sneen, Acc. Chem. Res. 6, 46 (1973).

82) M.S. Newman und L.L. Wood jr., J. Amer. Chem. Soc. 81, 4300 (1959).
M.S. Newman, J. Org. Chem. 34, 741 (1969).

83) abschließende Zusammenfassung:
H.C. Brown und E.N. Peters, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1712 (1977).

84) G.A. Olah, R.D. Porter und D.P. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 93, 464 (1971).

85) G.A. Olah, P.W. Westerman und J. Nishimura, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3548 (1974).

86) H. Stutz, Dissertation, Saarbrücken 1978.

87) vgl. 45) Anmerkung 26.

88) D.G. Garratt, A. Modro, K. Oyama, G.H. Schmid, T.T. Tidwell und K. Yates, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5295 (1974). K. Oyama und T.T. Tidwell, J. Amer. Chem. Soc. 98, 947 (1976).

89) D. Kaufman und R. Kupper, J. Org. Chem. 39, 1438 (1974).

90) M. Cais, Organomet. Chem. Rev. 1, 435 (1974).

91) Z. Rappoport, Y. Apeloig und Y. Spiegel, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in 2g) Kap. 6.
vgl. auch G.F.P. Kernaghan und H.M.R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6988 (1970).

92) L.M. Stephenson jr. und J.J. Brauman, Acc. Chem. Res. 7, 65 (1974).

93) T. Okuyama, K. Izawa und T. Fueno, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6749 (1973).
K. Izawa, T. Okuyama, T. Sakagami und T. Fueno, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6752 (1973).

94) Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, 4. A., Hrsg. E. Müller, Band IV/3, Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 424.

95) E. Schulte, Chromatografia 9, 315 (1976).

96) D.A. Cronin, J. Chromatogr. 97, 263 (1974).

97) R. Kaiser, Z. Anal. Chem. 189, 1 (1962)
R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Band IV, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, S. 61 f.

98) J.B. Cloke, R.J. Anderson, J. Lachmann und G.E. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2791 (1931), dort S. 2795.

99) O.E. Curtis jr., J.M. Sandri, R.E. Crocker und H. Hart, Org. Syntheses Coll. Vol. IV, S. 278.

100) G.W. Cannon, R.C. Ellis und J.R. Leal, Org. Syntheses Coll. Vol. IV, S. 597.

101) G. Drehfahl und G. Plötner, Chem. Ber. 91, 1280 (1958).

102) Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, 4. A., Hrsg. E. Müller, Band V/2a, Thieme Verlag, Stuttgart 1977, S. 79.

103) W. Schoberth und M. Hanack, Synthesis 1972, 703.

104) L.I. Smith und H.H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1175 (1941).

105) W. Manchot und K. Oltrogge, Liebigs Ann. Chem. 387, 283 (1912).

106) S. Zalkind und B.M. Fundyler, Z. Obsc. Chim. 9, 1725 (1939); C. A. 34, 3719 (1940).

107) Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, 4. A., Hrsg. E. Müller, Band V/3, Thieme Verlag, Stuttgart 1962, S. 912 f.
V. Franzen und R. Edens, Liebigs Ann. Chem. 729, 33 (1969).

108) H. Wiechell, Liebigs Ann. Chem. 279, 337 (1894).

109) H.R. Henze und C.W. Gayler, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3615 (1952).

110) N. Kishner, Chem. Zentralblatt 1912 I, 1458.

111) C.F.H. Allen, Org. Syntheses Coll. Vol. I, S. 150.

112) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966).

113) S.C. Bunce, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6616 (1955).

114) P.E. Sonnett, J. Org. Chem. 39, 3793 (1974).

115) D.C. Owsley und C.E. Castro, Org. Syntheses 52, 128 (1972).

116) Organikum, 10. A., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, S. 354.

117) Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, 4. A., Hrsg E. Müller, Band V/3, Thieme Verlag, Stuttgart 1962, S. 901.

118) H.O. House und J.M. Umen, J. Org. Chem. 38, 3893 (1973).

119) H.A. Dieck und F.R. Heck, J. Organomet. Chem. 93, 259 (1975).

Lebenslauf

Erhard Weber, geboren am 28. August 1951 in Merzig/Saar. Sohn des Stadtamtsrat Walter Weber und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Kremer.

Ausbildungsgang:

1957 - 61	Kreuzbergschule in Merzig
1961 - 69	Staatliches Knabenrealgymnasium in Merzig
18.6.1969	Reifeprüfung
1969 - 76	Studium der Chemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken
4.2.1976	Diplom Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Hanack: "Umsetzung von Arylvinylhalogeniden mit Antimonpentafluorid und Aufklärung der 'Quenchprodukte'"
Febr. 1976 - Okt. 79	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Hanack
seit Nov. 1978	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
16.2.1977	Eheschließung mit Annemarie Trierweiler aus Schwemlingen
3.9.1978	Geburt des Sohnes Holger

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

M. Ashworth, H.J. Bielig, E. Blasius, G. Dahmen, H. Dürr, B. Eistert, K. Fischer, C.v. Fragstein, L. Gräser-Capuano, I. Halasc, M. Hanack, H.D. Hardt, L. Heck, H. Moesta, M. Regitz, F. Rost, K. Schank, N. Schmahl, G. Schwitzgebel, F. Seel, W. Walisch

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21